

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DE GRADUAÇÃO DEFENDIDA POR Noêmia Watanabe
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 02/02/98.


ORIENTADOR

**ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL DE FILMES DE
DIAMANTE EM DIVERSOS SUBSTRATOS**

Autor: Noêmia Watanabe

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Mecânica

Depto. Eng. Materiais

TESE DE MESTRADO

**TÍTULO: Estudo da Tensão residual de Filmes de Diamante em
Diversos Substratos**

Autor: Noêmia Watanabe

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

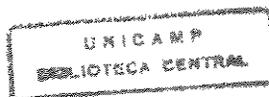
Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1998

S.P. - Brasil



UNICAMP

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
	Unicamp
	W29e
V.º	33919
PREÇO	395/98
	C <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	20/05/98
N.º CPD	

CM-00113106-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

W29e

Watanabe, Noêmia

Estudo da tensão residual de filmes de diamante em diversos substratos. / Noêmia Watanabe.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Deposição química de vapor. 2. Filmes finos de diamantes. 3. Tensões residuais. 4. Adesão. 5. Raios X.
I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL EM FILMES DE DIAMANTE
EM DIVERSOS SUBSTRATOS**

Autor: Noêmia Watanabe

Orientador: **Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**



Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori

Universidade de São Paulo - USP



Profa. Dra. Cecília Amélia C. Zavaglia

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, 5 de janeiro de 1998..

*Dedico este trabalho,
com todo o meu carinho e amor
à minha mãe,
meu centro de equilíbrio
e exemplo de ser humano.*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, pela orientação e preciso direcionamento aos rumos do processo de desenvolvimento do trabalho,

Ao Dr. Armando H. Shinohara pelo auxílio nas caracterizações por difração e topografia de raios-X

ao Prof. Dr. Yoshikazo E. Nagai, pelas sugestões e críticas que muito contribuíram para o desenvolvimento profissional neste e em vários momentos de minha vida,

ao Dr. Mário Haga, pelo auxílio na obtenção das amostras obtidas pelo processo oxi-acetilênico,

ao Dr. Delson Torikai pela discussão e imprescindível percepção dos problemas técnicos existentes, à sra. Rita Jacon e sra. Cláudia Aoki, pelas micrografias eletrônicas,

ao sr. Carlos Salles Lambert, pelo auxílio no projeto de construção do equipamento e pela grande amizade, ao Dr. Alfredo Peterlevitz e ao Marcelo Tosin pelo auxílio e opinião nas deposições,

a todos os meus colegas de trabalho, em especial ao Paulo H. Godoy pelo companheirismo e discussões, à Daniela Y. Ogata, pela sincera amizade, e ao Shoiti pelo grande estímulo nos momentos mais difíceis,

Ao Geraldo e à minha mãe, pelo apoio e compressão em todo este período,

à FAPESP, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa, em especial à FAPESP pela bolsa de estudos concedida.

*“O bom senso
é a coisa melhor dividida
do mundo,
pois cada um se julga
tão bem dotado dele
que ainda
os mais difíceis
de serem satisfeitos em outras coisas,
não costumam querê-lo
mais do que têm...”*

(René Descartes)

Resumo

WATANABE, Noêmia. *Estudo da Tensão Residual de Filmes de Diamante em Diversos Substratos*. Fac. Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado. 150 p.

Uma das limitações na utilização industrial de filmes de diamante pelo processo CVD (Chemical Vapor Deposition), é a ocorrência da tensão residual na interface entre o filme e o substrato, o que está diretamente relacionada com a sua boa aderência. A origem da tensão residual usualmente pode ser classificada em duas: (i) a intrínseca, que é devido à diferença de parâmetro de rede entre o filme e o substrato, (ii) a térmica, em virtude da diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o filme de diamante e o substrato, considerando que a deposição se processa na temperatura de 500–800°C.

Com o objetivo de estudar a tensão residual em filmes de diamante, o presente projeto foi desenvolvido em três etapas: (1) o desenvolvimento da instrumentação; (2) a deposição de diamante em diversos substratos; e (3) a caracterização estrutural e medida da tensão residual nos filmes de diamante usando a técnica de difração de raios-X. Três tipos distintos de filmes de diamante sintético foram estudados: (i) diamante policristalino obtido por combustão oxi-acetilênica; (ii) diamante policristalino preparado em reator de filamento quente; e (iii) diamante monocristalino homoepitaxial crescido em plasma induzido por microondas (crescimento realizado no NIRIM - National Institute of Research in Inorganic Materials), Japão, no laboratório do Dr. Mutsukazu Kamo.

Usando a metodologia para quantificar a razão fase diamante cristalino / fase carbono amorfo, observou-se que a tensão residual é crescente com o grau de cristalinidade da amostra (policristal). Um outro resultado de relevância foi a observação da variação da quantidade e da forma de agregação da fase carbono amorfo com a velocidade de rotação do substrato. Para a velocidade de rotação do substrato a partir de 600 rpm, há a formação de DLC - Diamond Like Carbon, tratando-se de um método inédito de grande interesse científico e tecnológico. A caracterização do filme monocristalino de diamante sintético por topografia e goniometria de raios-X fornece uma análise qualitativa e quantitativa da tensão residual gerada na interface filme-substrato.

Palavras-chave: CVD, filme de diamante, tensão residual, aderência, raios-X.

Abstract

WATANABE, Noêmia. *Study of Diamond Films Residual Stress in Different Substrates*, Fac. Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado. 150 p.

Industrial utilization of diamond films obtained by CVD- "Chemical Vapor Deposition" method are limited by the residual stress created in the substrate and film interface, which is directly related with its adherence. The origin of the total residual stress of a diamond film on a substrate is usually composed of: (i) intrinsic stress, due to the difference of the interplanar distance in the layer and (ii) thermal stress, due to the difference between the thermal expansion of diamond and the substrate, because the deposition occurs at 500-800°C.

This work was developed in three parts to study the residual stress in diamond films: (1) instrumental development; (2) diamond films deposition in different substrates; and (3) structural characterization and residual stress determination using the X-ray diffraction technique. Three kinds of synthetic diamond films were studied: (i) polycrystalline diamond obtained by oxyacetylene combustion; (ii) polycrystalline diamond prepared in hot filament chamber; and (iii) homoepitaxial diamond growth in microwave plasma reactor done in the Dr. Mutsukazu Kamo laboratory at NIRIM - National Institute of Research in Inorganic Materials, Japan.

The relation ship of the residual stress to the crystalline level in a diamond sample has been quantified by measuring the ratio diamond/amorphous carbon. It was observed an increase in the residual stress with the amount of crystalline phase. Another important result was the observation of aggregation form and the amount of amorphous carbon according to the substrate rotation velocity. DLC - "Diamond-Like Carbon" was formed by rotating the substrate around 600 rpm. It is a very important result to scientific and technological development. The synthetic monocrystalline diamond film characterization was carried out by X-ray goniometric and topographic techniques, which offers a qualitative and a quantitative analysis of residual stress created in the film and substrate interface.

Key-words: CVD, diamond film, residual stress, adherence, X-ray.

Índice Geral

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1. A química do processo de deposição	9
2.2. A síntese do diamante a baixas pressões	
2.2.1. A deposição por filamento quente	10
2.2.2. A deposição oxi-acetilênica	17
2.2.3. A deposição assistida por plasma de microondas	19
CAPÍTULO 3 - TENSÃO RESIDUAL TÉRMICA E INTRÍNSECA EM FILMES DE DIAMANTE	21
3.1. - Estrutura dos policristais e medidas de tensão residual	21
3.2. Influência da tensão na aderência dos filmes de diamante	26
3.2.1. Problemática e status atual	26
3.2.2. Substrato de carbeto de tungstênio	33
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Construção de uma câmara de filamento quente	35
4.2. Preparação dos substratos	
4.2.1. Substrato de inox e nitreto de titânio (TiN)	40
4.2.2. Substrato de alumina	45
4.3. Metodologia das deposições de diamante	56
4.3.1. Deposição oxi-acetilênica	56
4.3.2. Deposição por filamento quente	57
4.3.3. Deposição por plasma de microondas	58
4.4. Metodologia dos métodos de caracterização	62
4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.4.2. Espectroscopia Raman	63
4.4.3. Caracterização e medidas de tensão por difratometria de raios-X	64
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
5.1. Parte 1 - Diamante policristalino	76
5.1.1. Deposição Oxi-Acetilênica	
5.1.2. Deposição por CVD de Filamento Quente	102
5.2. Parte 2 - Diamante Monocristalino	116
5.2.1. Amostra DM-1	117
5.2.2. Amostra DM-2	125
5.2.3. Amostra DM-3	133

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Índice de Figuras

FIG. 1. ARRANJO ATÔMICO DA GRAFITE HEXAGONAL, DO "LONSDALEITE" HEXAGONAL E DO DIAMANTE CÚBICO ^[6] .	3
FIG. 2. COMPARAÇÃO ESTRUTURAL DO DIAMANTE E DO "LONSDALEITE" ^[6] .	
FIG. 3. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM EQUIPAMENTO HFCVD	11
FIG. 4. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUIPAMENTO PARA DEPOSIÇÃO OXI-ACETILÊNICA.	18
FIG. 5. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE POR CVD DE PLASMA DE MICROONDAS ^[53] .	19
FIG. 6. ILUSTRAÇÃO DO EFEITO DO ALARGAMENTO DO PERFIL DE DIFRAÇÃO DEVIDO AOS FATORES INSTRUMENTAL, TENSÃO RESIDUAL E TAMANHO DE GRÃO. O PERFIL MEDIDO É A CONVOLUÇÃO DE CADA UM DOS FATORES.	22
FIG. 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM CILINDRO SOFREDO UMA FORÇA F NA DIREÇÃO Y.	25
FIG. 8. A CÂMARA DE DEPOSIÇÃO CONSTRUÍDA: (A) ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA E (B) FOTOGRAFIA.	36
FIG. 9. ILUSTRAÇÃO DA BASE DA CÂMARA.	37
FIG. 10. ILUSTRAÇÃO DO PASSANTE ELÉTRICO.	
FIG. 11. ILUSTRAÇÃO DA TAMPA DA CÂMARA.	38
FIG. 12. ILUSTRAÇÃO DA ENTRADA DE GÁS E DO MANÔMETRO.	39
FIG. 13. SUBSTRATO DE AÇO INOX E AÇO INOX + TIN.	40
FIG. 14. DIFRATOGRAMA DO AÇO INOX.	41
FIG. 15. DIFRATOGRAMA DO INOX RECOBERTO COM TIN.	42
FIG. 16. SUBSTRATO DE INOX OBSERVADO POR: (A) MO E (B) MEV.	43
FIG. 17. SUBSTRATO DE INOX + TIN OBSERVADO POR: (A) MO E (B) MEV.	44
FIG. 18. SUBSTRATO DE AL ₂ O ₃ SEM PRÉ-TRATAMENTO.	46
FIG. 19. AL ₂ O ₃ POLIDO COM HEXANO E PÓ DE DIAMANTE EM ULTRA-SOM.	46
FIG. 20. AL ₂ O ₃ POLIDO COM PASTA DE DIAMANTE.	47
FIG. 21. AL ₂ O ₃ POLIDO COM DISCO DIAMANTADO.	48
FIG. 22. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PLASMA SPRAY.	49
FIG. 23. AL ₂ O ₃ DEPOSITADO POR PLASMA SPRAY EM INOX: (A) MO (B) MEV.	51
FIG. 24. AL ₂ O ₃ DEPOSITADO POR PLASMA SPRAY EM INOX + TIN: (A) MO (B) MEV.	52
FIG. 25. MO DA DEPOSIÇÃO DE AL ₂ O ₃ EM ESPESSURAS DE 90 μM: (A) EM INOX (B) EM INOX + TIN.	53
FIG. 26. AL ₂ O ₃ DEPOSITADO POR PLASMA SPRAY EM INOX JATEADO: (A) VISTA SUPERIOR (B) VISTA LATERAL.	54
FIG. 27. MICROESTRUTURA DA CAMADA DEPOSITADA POR PLASMA SPRAY.	55
FIG. 28. MEV DO AL ₂ O ₃ DEPOSITADO POR PLASMA SPRAY EM INOX JATEADO.	55
FIG. 29. MICROSCOPIA ÓTICA DA AMOSTRA DM-1: (A) FILME (B) SUBSTRATO.	59
FIG. 30. MICROSCOPIA ÓTICA DA AMOSTRA DM-2: (A) FILME (B) SUBSTRATO.	60
FIG. 31. MICROSCOPIA ÓTICA DA AMOSTRA DM-3: (A) FILME (B) SUBSTRATO.	61
FIG. 32. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DO MEV.	62
FIG. 33. DIAGRAMA DAS TRANSIÇÕES QUÂNTICAS OCORRIDAS NO PROCESSO DE ESPALHAMENTO INELÁSTICO RAMAN	63
FIG. 34. GEOMETRIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.	66
FIG. 35. GEOMETRIA DE FUNCIONAMENTO DO GONIÔMETRO.	68
FIG. 36. PRINCÍPIO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM EM TOPOGRAFIA DE RAIOS-X.	70
FIG. 37. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA TOPOGRÁFICO DE DUPLA REFLEXÃO ^[100] .	71
FIG. 38. OBTENÇÃO DE IMAGEM TOPOGRÁFICA NA POSIÇÃO: (A) PERPENDICULAR AO FEIXE DIFRATADO E (B) PARALELA AOS PLANOS DIFRATANTES.	72
FIG. 39. ILUSTRAÇÃO DO MÉTODO DE "BACK-LAUE".	73
FIG. 40. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÉTODO DE "BACK-LAUE".	73
FIG. 41. REPRESENTAÇÃO DOS FEIXES DIFRATADOS NO MÉTODO DE "BACK-LAUE" PARA UMA AMOSTRA COM INCLINAÇÃO ENTRE SEUS PLANOS CRISTALOGRAFICOS E SUA SUPERFÍCIE.	74

FIG. 42. IMAGEM OBTIDA POR "BACK-LAUE".	74
FIG. 43. DIFRATOGRAMAS DOS PADRÕES DE SÍLICA PLANO (101) PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO	
FIG. 44. CURVA DE CALIBRAÇÃO DA RAZÃO INTENSIDADE DE PICO/LINHA DE BASE (DIFRAÇÃO DE RAIOS-X) EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO FASE CRISTALINA/FASE AMORFA DO QUARTZO.	79
FIG. 45. ESTRUTURA TÍPICA DE UMA CHAMA $C_2H_2-O_2$.	
FIG. 46. OBSERVAÇÃO POR MEV DA MORFOLOGIA DO FILME DE DIAMANTE OBTIDO PELO MÉTODO OXI-ACETILÊNICO: (A) BOLAS (COUVE-FLOR); E (B) CRISTAIS.	82
FIG. 47. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DE UM FILME DE DIAMANTE OBTIDO PELO PROCESSO OXI-ACETILÊNICO. O FEIXE INCIDENTE É DIFRATADO POR TODA A EXTENSÃO DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.	83
FIG. 48. ILUSTRAÇÃO DO FILME DE DIAMANTE OBTIDO POR DEPOSIÇÃO OXI-ACETILÊNICA.	84
FIG. 49. DIFRATOGRAMAS OBTIDOS DO PLANO DE DIFRAÇÃO (111) DO DIAMANTE EM DIFERENTES POSIÇÕES RADIAIS.	85
FIG. 50. VARIAÇÃO DA CRISTALINIDADE NO FILME DE DIAMANTE OXI-ACETILÊNICO.	86
FIG. 51. DIFRATOGRAMA DO SUBSTRATO DE WC APÓS POLIMENTO MECÂNICO.	88
FIG. 52. DIFRATOGRAMA DO SUBSTRATO DE WC APÓS POLIMENTO MECÂNICO E ATAQUE QUÍMICO COM HNO_3 .	88
FIG. 53. DIFRATOGRAMA DO SUBSTRATO DE WC COM DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE.	89
FIG. 54. VARIAÇÃO DA RAZÃO CRISTALINIDADE/FASE AMORFA EM FUNÇÃO DA ROTAÇÃO DO SUBSTRATO. A LINHA CONTÍNUA REPRESENTA SOMENTE UM GUIA PARA OS OLHOS.	90
FIG. 55. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EQUIPAMENTO DE REFRIGERAÇÃO E DE MEDIDA DE TEMPERATURA DO SISTEMA DE ROTAÇÃO DA BASE DO SUBSTRATO.	92
FIG. 56. VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA BORDA DA BASE DO SUBSTRATO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO.	92
FIG. 57. VISUALIZAÇÃO DAS REGIÕES ANELARES OBTIDAS COM DEPOSIÇÃO OXIACETILÊNICA EM ROTAÇÃO.	93
FIG. 58. FOTOGRAFIA ÓTICA REPRESENTATIVA DE AMOSTRAS COM REGIÕES ANELARES.	94
FIG. 59. ESPECTRO RAMAN DE UM FILME DE DLC.	95
FIG. 60. MODELO DA COEXISTÊNCIA DE DIAMANTE E DLC.	95
FIG. 61. DIFRATOGRAMA DO PÓ DE DIAMANTE PADRÃO.	98
FIG. 62. VARIAÇÃO DE $(\Delta D/D)_{TOTAL}$ NO FILME DE DIAMANTE EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO NO SUBSTRATO.	100
FIG. 63. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO SUBSTRATO DE ALUMINA.	103
FIG. 64. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO FILME DE DIAMANTE DEPOSITADO SOBRE ALUMINA.	104
FIG. 65. OBSERVAÇÃO POR MEV DA MORFOLOGIA DA AMOSTRA 1.	106
FIG. 66. OBSERVAÇÃO POR MEV DA MORFOLOGIA DA AMOSTRA 2.	107
FIG. 67. OBSERVAÇÃO POR MEV DA MORFOLOGIA DA AMOSTRA 3: TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO DE $100^\circ C$. TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 2.5 HORAS. SUBSTRATO DE ALUMINA.	111
FIG. 68. OBSERVAÇÃO POR MEV DA MORFOLOGIA DA AMOSTRA 4: TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO DE $950^\circ C$. TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 4 HORAS. SUBSTRATO DE ALUMINA.	112
FIG. 69. OBSERVAÇÃO EM MEV DA MORFOLOGIA DA AMOSTRA 5: TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO DE $900^\circ C$. TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE 3 HORAS. SUBSTRATO DE ALUMINA ASPERGIDA.	113
FIG. 70. "ROCKING CURVE" DO LADO DO FILME+SUBSTRATO E DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-1, DIAMANTE (111).	117
FIG. 71. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-1. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PERPENDICULAR À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	119
FIG. 72. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-1. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING	

CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PARALELO À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	120
FIG. 73. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO FILME DA AMOSTRA DM-1. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PERPENDICULAR À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	121
FIG. 74. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO FILME DA AMOSTRA DM-1. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PARALELO À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	122
FIG. 75. "ROCKING CURVES" EM ÁREAS ADJACENTES DA FACE (111) DO LADO DO FILME DE DIAMANTE (AMOSTRA DM-1). A REGIÃO 2 APRESENTA MELHOR PERFEIÇÃO.	123
FIG. 76. (A) IMAGEM TOPOGRÁFICA DO LADO DO FILME EM ÁREAS SELECIONADAS E OBTIDAS COM O FILME PERPENDICULAR AO FEIXE DIFRATADO DE RAIOS-X (AMOSTRA DM-1)	124
(B) LARGURA À MEIA-ALTURA (FWHM) OBTIDA A PARTIR DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO ("ROCKING CURVES").	124
FIG. 77. "ROCKING CURVE" DO LADO DO FILME+SUBSTRATO E DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-2. DIAMANTE (111).	125
FIG. 78. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-2. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PERPENDICULAR À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	127
FIG. 79. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-2. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PARALELO À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	128
FIG. 80. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO FILME DA AMOSTRA DM-2. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PERPENDICULAR À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	129
FIG. 81. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO FILME DA AMOSTRA DM-2. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PARALELO À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	130
FIG. 82. "ROCKING CURVES" EM ÁREAS ADJACENTES DA FACE (111) DO LADO DO FILME DE DIAMANTE (AMOSTRA DM-2). A REGIÃO 3 APRESENTA MELHOR PERFEIÇÃO.	131
FIG. 83. (A) IMAGEM TOPOGRÁFICA DO LADO DO FILME EM ÁREAS SELECIONADAS E OBTIDAS COM O FILME PERPENDICULAR AO FEIXE DIFRATADO DE RAIOS-X (AMOSTRA DM-2)	132
(B) LARGURA À MEIA-ALTURA (FWHM) OBTIDA A PARTIR DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO ("ROCKING CURVES").	132
FIG. 84. "ROCKING CURVE" DO LADO DO FILME+SUBSTRATO E DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-3. DIAMANTE (111). ARRANJO NÃO-PARALELO.	133
FIG. 85. IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO FILME DA AMOSTRA DM-3. OBTIDAS NAS POSIÇÕES ANGULARES AO LONGO DO "ROCKING CURVE". IMAGEM OBTIDA COM O FILME PARALELO À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	134
FIG. 86. "ROCKING CURVE" DO LADO DO FILME+SUBSTRATO E DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-3. DIAMANTE (111). ARRANJO QUASE-PARALELO.	135
FIG. 87. (A) IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO SUBSTRATO DA AMOSTRA DM-3. OBTIDA COM O FILME PERPENDICULAR À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	136
(B) IMAGEM TOPOGRÁFICA (DIAMANTE (111)) DO LADO DO FILME DA AMOSTRA DM-3 OBTIDA COM O FILME PERPENDICULAR À DIREÇÃO DO FEIXE DIFRATADO.	136
FIG. 88. LARGURA À MEIA-ALTURA (FWHM) OBTIDA A PARTIR DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO ("ROCKING CURVES"). DO LADO DO FILME EM ÁREAS SELECIONADAS (AMOSTRA DM-3).	137

Índice de Tabelas

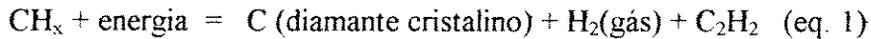
TABELA 1. PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NO CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE ASSISTIDO POR PLASMA DE MICROONDAS.	19
TABELA 2. PERFIS DE DIFRAÇÃO DO AÇO INOX.	31
TABELA 3. PERFIS DE DIFRAÇÃO DO TiN.	42
TABELA 4. ADERÊNCIA DE FILMES DE DIAMANTE EM DIVERSOS SUBSTRATOS ^[84]	
TABELA 5. PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DO AL ₂ O ₃ POR PLASMA SPRAY.	50
TABELA 6. CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO DOS FILMES DE DIAMANTE SOBRE SUBSTRATO DE DIAMANTE MONOCRISTALINO	58
TABELA 7. PORCENTAGEM DE FASE CRISTALINA EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE INTENSIDADE DE PICO E LINHA BASE.	
TABELA 8. CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO OXI-ACETILÊNICA DO FILME DE DIAMANTE.	81
TABELA 9. VARIAÇÃO DA CRISTALINIDADE EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO RADIAL DO FILME OXI-ACETILÊNICO	85
TABELA 10. DEPOSIÇÃO OXI-ACETILÊNICA EM SUBSTRATO DE WC EM DIFERENTES ROTAÇÕES.	89
TABELA 12. VARIAÇÃO DAS DEFORMAÇÕES $(\Delta D/D)_I$ E $((\Delta D/D)_T)$ E DA TENSÃO σ . EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO.	99
TABELA 13. PERFIS DE DIFRAÇÃO DA ALUMINA.	103
TABELA 14. PERFIS DE DIFRAÇÃO DO DIAMANTE.	104
TABELA 15. CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DE FILME DE DIAMANTE COM MISTURA DE CH ₄ E H ₂	105
TABELA 16. VARIAÇÃO DO DESLOCAMENTO ANGULAR E DA LARGURA DO PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NAS AMOSTRAS 1 E 2 NAS DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE POR FILAMENTO QUENTE.	108
TABELA 17. DEFORMAÇÃO DEVIDO À TENSÃO RESIDUAL INTRÍNSICA E TÉRMICA NAS AMOSTRAS 1 E 2.	108
TABELA 18. AMOSTRAS 3, 4 E 5 DE DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE.	109
TABELA 19. VARIAÇÃO DO DESLOCAMENTO ANGULAR E DA LARGURA DO PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NAS AMOSTRAS 3, 4 E 5 NAS DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE POR FILAMENTO QUENTE.	113
TABELA 20. DEFORMAÇÃO DEVIDO À TENSÃO RESIDUAL INTRÍNSICA E TÉRMICA NAS AMOSTRAS 3, 4 E 5.	113
TABELA 21. COMPARAÇÃO ENTRE OS FWHM DAS AMOSTRAS DM-1, DM-2 E DM-3, OBTIDOS COM O ARRANJO NÃO-PARALELO.	137

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O crescimento de diamante sintético tem seus primeiros registros no início da década de 50, com o processo de alta pressão (entre 50.000 e 100.000 atm) cujos resultados foram conseguidos pela General Electric e também por Bundy e seus colaboradores^[1], mas a deposição a baixas pressões foi criada em 1956 por Deryagin e seus colaboradores^[2], com a descoberta do papel do hidrogênio atômico no processo de síntese. A rápida evolução nas técnicas de deposição de diamante em fase gasosa se deu a partir de 1974 e o desenvolvimento dos diferentes métodos de síntese de diamante a baixas pressões teve início, então, a partir da década de 80 com grandes contribuições dos pesquisadores japoneses do National Institute for Research in Inorganic Materials-NIRIM, p. exemplo, Kamo e colaboradores^[3]. Atualmente, a síntese de diamante através de diversos métodos tem evoluído em todo o mundo, sendo crescente o interesse devido a sua vasta aplicabilidade, principalmente em função de suas propriedades especiais, fazendo com que o diamante tenha uma grande importância em diversas novas aplicações de alta tecnologia, dentre eles, o recobrimento de mancais, cussinetes e ferramentas de corte em geral, membranas para máscaras litográficas, janelas para radiação, tweeters, aplicação em micromecânica, revestimento de recipientes para produtos químicos, componentes eletrônicos de alta potência e alta frequência, semicondutores, termistores, transistores, diodos Shottky, lasers de baixo comprimento de onda, LEDs verde e azul, monocromadores de radiação síncrotron de 3ª geração (Shinohara e colaboradores)^[4], elementos filtrantes para soluções químicas ácidas ou alcalinas (Salvadori e colaboradores)^[5] e outros.^[6]

Esta ampla aplicabilidade do diamante se dá devido às suas propriedades, sendo elas: (1) o material mais duro conhecido; (2) tem a melhor condutibilidade térmica e baixa expansão térmica à temperatura ambiente; (3) é resistente ao calor e à radiação; (4) quimicamente inerte; (5) um bom isolante elétrico, porém se dopado, torna-se um semi-condutor tipo p ou tipo n; (6) possui uma pequena constante dielétrica; e (7) é transparente à radiação visível e infra-vermelha.

As técnicas de deposição de diamante à baixa pressão são baseadas na mesma reação química. Ocorre a quebra de moléculas de hidrocarbonetos por processos tais como, plasma, filamento quente, chama e outros, produzindo-se assim, hidrogênio atômico, radicais hidrocarbonetos e carbono sólido, conforme a equação 1:



O carbono sólido, além da forma de diamante, também pode se apresentar em outras formas de carbono. Com a produção de hidrogênio atômico e radicais hidrocarbonetos há a formação de C_2H_2 , o composto termodinamicamente mais favorecido^[7,8].

O diamante bem como o grafite são formas cristalinas do carbono, mas com propriedades diferentes. Existem também outras formas de carbono cristalino sendo eles o “lonsdaleite” também chamado diamante hexagonal e algumas formas de “carbynes”. Existe também, o chamado DLC - “Diamond Like Carbon” que é uma estrutura amorfa, porém, com arranjo cristalino de curta ordem, ou seja, o DLC possui estrutura cristalina somente nas primeiras vizinhanças, passando a ter estrutura totalmente aleatória a longo alcance. Existem dois tipos de DLC, sendo eles, o DLC do tipo a-C que não possui hidrogênio e do tipo a-C:H que possui hidrogênio em sua estrutura. O hidrogênio tem a função de estabilizar o carbono com ligações covalentes sp^3 e assim sendo, o DLC que é composto tanto por carbono com ligação trigonal sp^2 como por carbono com ligação tetragonal sp^3 , no DLC tipo a-C haverá um predomínio de carbono com ligação sp^3 .^[9,10]

A grande aplicabilidade do diamante se dá pela combinação de suas propriedades químicas, mecânicas, térmicas e ópticas.

Propriedades Cristalinas

Cada uma das formas do carbono é composta por seus estados hibridizados sp^2 e sp^3 . A estrutura ideal para o diamante e o lonsdaleite é que sejam formados totalmente por carbonos sp^3 ligados trigonalmente.

O arranjo atômico da grafite, do “lonsdaleite” e do diamante estão descritos na Fig. 1^[6].

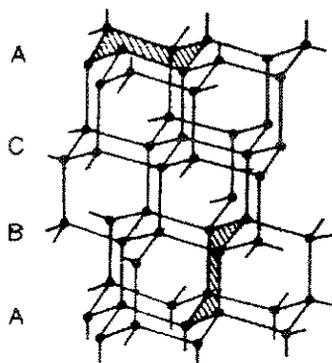
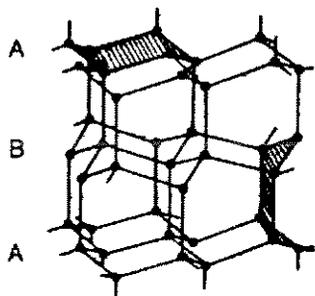
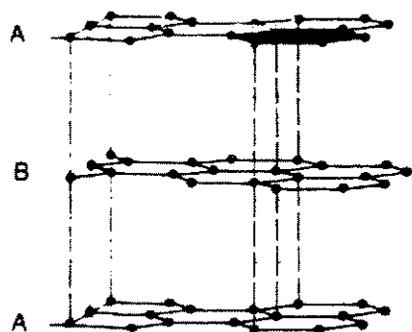


Fig. 1. Arranjo atômico da grafite hexagonal, do “lonsdaleite” hexagonal e do diamante cúbico^[6].

Tanto no diamante como no grafite, as ligações são covalentes em orbitais híbridos superpostos, sendo que o diamante possui hibridização sp^3 e o grafite hibridização sp^2 . No grafite, forma-se uma base hexagonal polimerizada em duas dimensões formando-se uma folha infinita. Assim, o grafite tem estrutura lamelar que é frágil na ligação que une uma camada à outra, sendo que os elétrons σ participam das ligações nos pares localizados, dentro da camada de átomos e os elétrons π são livres para se movimentarem através dos planos nos anéis C_6 . Já o diamante e o “lonsdaleite” possuem uma distribuição tetraédrica regular, em uma rede cristalina cúbica com entrelaçamento muito apertado entre os átomos do carbono. Assim sendo, a polimerização em três dimensões não produz qualquer ligação estruturalmente fraca.

A Fig. 2 apresenta as celas unitárias do diamante cúbico e do “lonsdaleite” hexagonal^[6].

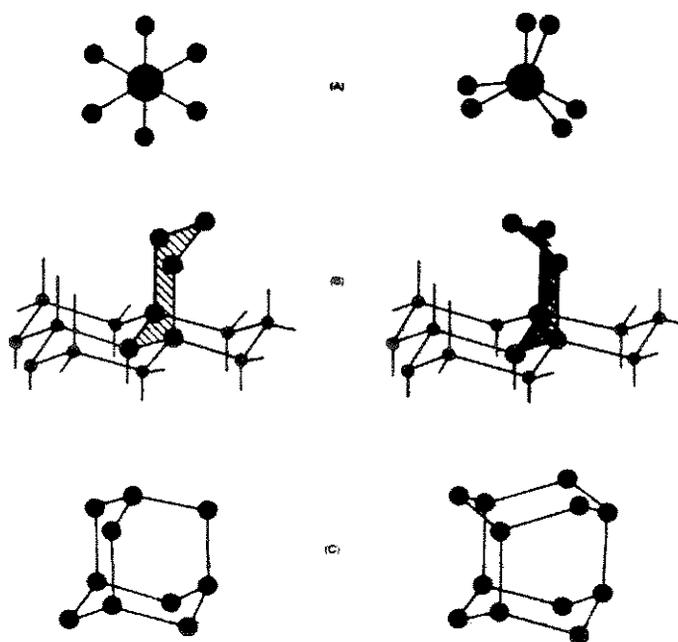


Fig. 2. Comparação estrutural do diamante e do “lonsdaleite”^[6].

Tais estruturas aparentemente tão diferentes, possuem somente ligações sp^3 ligadas tetraedricamente. Porém os anéis hexagonais (torcidos) do diamante possuem forma de cadeira enquanto os anéis hexagonais do “lonsdaleite” possuem forma de barco. Daí um dos fatores da estrutura do diamante ser mais estável uma vez que se sabe que a estrutura barco possui problemas de impedimento estérico, o que não ocorre na estrutura cadeira.

Propriedades Químicas

O diamante é resistente a todos os ácidos mesmo a altas temperaturas, porém pode ser atacado por algumas bases e óxidos. O nitrato de sódio ataca o diamante a 430°C enquanto o O_2 , CO , CO_2 , H_2 e Cl_2 também atacam a altas temperaturas. O filme preto de grafite que se forma na superfície do diamante depositado sob baixo vácuo pode ser removido com HClO_4 ou água régia. Se o diamante for aquecido a 1.500°C , inicia-se um processo de grafitização.

Propriedades Térmicas

A máxima condutividade térmica do diamante se dá a cerca de 80 K. À temperatura ambiente, a condutividade do diamante é quatro vezes maior que a do β -carbeto de silício, quinze vezes maior que a do silício e cinco vezes maior que a do cobre ou seja, à temperatura ambiente e acima dela, a condutibilidade térmica do diamante é maior que a de todos os outros materiais conhecidos, incluindo os metais.

Há uma correlação entre a condutividade do diamante e a quantidade de CH_4 utilizada em sua síntese. Os filmes de diamante que apresentaram maior condutividade térmica foram aqueles depositados com menor quantidade de CH_4 em H_2 o que deve-se ao fato de a variação na quantidade de CH_4 influir na quantidade de carbono não-diamante formada.

Propriedades Mecânicas

À temperatura ambiente, o diamante é o material mais duro conhecido e além de possuir um baixo coeficiente de atrito, possui uma alta condutibilidade térmica e um baixo coeficiente de expansão térmico, o que reduz os problemas de aquecimento durante o corte e a moagem. Assim sendo, tais propriedades fazem com que o diamante seja utilizado em equipamentos de corte como no torneamento, moagem, retífica, serra, em furadeiras, ou como abrasivos, no polimento e esmerilhamento.

Propriedades Elétricas e Eletrônicas

O diamante além de ser um condutor térmico, é ao mesmo tempo, um isolante elétrico e com dopagem adequada, pode ser um semicondutor. Uma vez que os átomos de carbono no diamante possuem uma energia de ligação muito alta, imagina-se que o diamante sofra menos danos quando expostos à radiação que qualquer outro semicondutor.

Propriedades Óticas

O diamante é excelente para janelas e lentes ou para o recobrimento destes materiais devido à sua transparência tanto à radiação visível como infravermelha, sua resistência à abrasão, resistência ao ataque químico e alta condutibilidade térmica.

Neste trabalho, foram sintetizados filmes de diamante através da utilização de duas técnicas CVD- “Chemical Vapor Deposition”, sendo elas, a deposição oxiacetilênica e a deposição por filamento quente em diferentes substratos, tendo sido realizado o estudo da tensão residual nos filmes de diamante obtidos em cada método. A importância do estudo da tensão residual criada na interface entre o filme depositado e o substrato, é o fato de que a aderência do filme de diamante ao seu substrato está intimamente correlacionada com a tensão residual presente. Assim sendo, foram sintetizados filmes de diamante através dos dois processos de deposição citados, analisando-se a variação da cristalinidade e da tensão residual criada em função das condições de deposição utilizadas. Este estudo de tensão residual foi realizado através de difratometria de raios-X (DRX) e a investigação da morfologia dos filmes depositados foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram utilizadas também, outras técnicas de caracterização tais como microscopia óptica (MO) e espectroscopia Raman. Para o desenvolvimento deste estudo, foi construída uma câmara de deposição por filamento quente, além do desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da cristalinidade relativa dos filmes de diamante com a obtenção de uma curva de calibração da taxa de componente cristalina.

Realizou-se assim, a comparação das técnicas de deposição, analisando-se a qualidade cristalina para cada um dos métodos, tendo sido comparadas as condições de obtenção de filmes de diferentes proporções cristalina e amorfa, diferentes taxas de nucleação e crescimento, e até mesmo condições de deposição de diferentes formas alotrópicas do carbono dentre elas, o diamante, o carbono amorfo e o DLC, comparando-se as vantagens e desvantagens para cada aplicação, levando-se em conta facilidade e custo de operação.

A tensão residual criada na interface entre o filme de diamante e o substrato também foi estudada em filmes de diamante monocristalino crescidos epitaxialmente em substrato de diamante natural. Este crescimento foi realizado no NIRIN, através da deposição por plasma de microondas, e coordenado pelo Dr. Mutsukazu Kamo. O estudo da tensão intrínseca nestes filmes foi realizada por

topografia e goniometria de raios-X, tendo sido analisados filmes monocristalinos de diferentes espessuras.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A química do processo de deposição

Nos processos de deposição química a vapor a baixa pressão, deve-se levar em conta os seguintes fatos^[11]:

1. É necessária uma forma de ativação qualquer do gás para a deposição CVD de diamante. O método de ativação pode influenciar na razão de crescimento de filmes de diamante, mas não na estrutura dos cristalitos depositados, de onde pode-se concluir que independentemente do método de ativação, são produzidas sempre as mesmas espécies químicas que promovem o crescimento de filmes de diamante.

2. A cristalinidade do diamante independe da fonte de hidrocarbonetos que tanto pode ser alifático ou aromático, bem como álcool ou cetona. Esta independência na fonte de hidrocarbonetos pode ser justificada pelo fato de a maioria dos hidrocarbonetos gerarem as mesma espécies de produtos, como é o caso do acetileno, um dos produtos gasosos mais estáveis.

3. Para um crescimento eficiente, é necessária a presença do hidrogênio em sua forma atômica, para promover o ataque da grafite formada. Deryagin e Fedosev^[12] observaram que o ataque do hidrogênio atômico à grafite é muito maior do que o ataque ao diamante e Angus et alii^[13] verificaram que esta diferença na velocidade de ataque é de 500 vezes maior para a grafite.

4. O gás da fonte de hidrocarbonetos quando ativado em condições de deposição de diamante, possui em grande parte de sua composição, radicais metila e acetileno. Celii et alii^[14] analisaram as espécies químicas formadas a partir de uma mistura gasosa de 0,5 mol% de metano em hidrogênio, ativadas por um processo de filamento quente, através de espectroscopia de absorção com laser de

dióxido infra-vermelho e detectaram a presença de acetileno (C_2H_2), radical metila (CH_3) e etileno (C_2H_4) enquanto o etano (C_2H_6), vários hidrocarbonetos (C_3H_x) e o radical metileno (CH_2) foram encontrados em quantidades bem menores.

5. Existe uma faixa de temperatura de deposição na qual se verifica a melhor taxa de crescimento de diamante.

6. A forma do tratamento da superfície influi no tempo de início da nucleação, porém não influi na taxa de crescimento dos filmes de diamante.

2.2. A síntese do diamante a baixas pressões

A síntese do diamante foi registrada pela primeira vez em 1955, mas hoje em dia, cerca de 95% dos diamantes utilizados são artificiais. Contudo, as aplicações práticas do diamante eram limitadas a abrasivos e ferramentas de corte em geral, até que a Sumitomo desenvolveu a técnica de produção de diamante monocristalino a altas pressões que então passou a ter aplicações elétricas em diodos de laser e componentes de microondas^[8].

Os principais métodos de deposição de diamante são: (1) CVD (Chemical Vapor Deposition) de filamento quente^[15-28]; (2) CVD por plasma de arco DC^[29]; (3) jato de plasma^[30]; (4) chama de combustão^[31-42]; (5) microondas^[43] e (6) radio-freqüência^[44].

2.2.1. A deposição por filamento quente

A deposição química de diamante a partir da fase vapor conhecida como deposição CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste basicamente na quebra de hidrocarbonetos, produzindo-se radicais hidrocarbonetos, hidrogênio

atômico e carbono sólido. O carbono sólido depositado pode tanto se apresentar na forma cristalina do diamante bem como em outras formas de carbono. A variação do processo se dá na forma de fornecimento de energia, podendo ser utilizado plasma, microondas, radio-freqüência, chama ou filamento quente.

O HFCVD (Hot Filament CVD) é um processo amplamente utilizado pela simplicidade do processo e baixo custo de instrumentação e operação bem como a possibilidade de deposição em grandes áreas. Existem porém, algumas desvantagens, como a fragilidade do filamento normalmente utilizando-se o tungstênio que é facilmente deformado e também impossibilita o trabalho em ambiente de alta concentração de oxigênio. Obtém-se também, baixa taxa de deposição.

Um esquema básico de um reator HFCVD é descrito na Fig. 3.

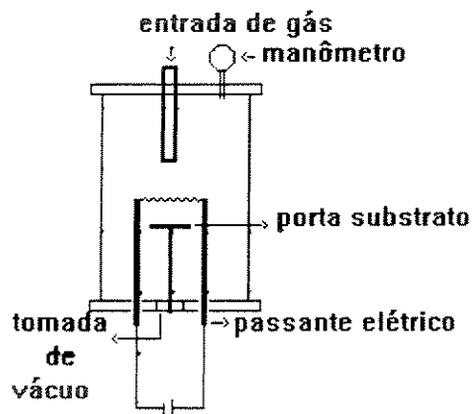


Fig. 3. Ilustração esquemática de um equipamento HFCVD

Há a injeção de uma mistura gasosa em um reator que se encontra a uma pressão menor do que a atmosférica, havendo um filamento suficientemente aquecido em seu interior capaz de dissociar os hidrocarbonetos em radicais livres. O substrato é mantido perto do filamento e pode ser aquecido independentemente dele. A temperatura do substrato deve ser suficientemente alta para dar mobilidade às espécies que sejam absorvidas na superfície.

A fonte gasosa mais utilizada consiste em uma mistura de 0,5% CH₄ em 99,5% H₂ (v/v) ou uma mistura com concentração de metano menor que 1%. Com o aumento da concentração de metano, há uma diminuição da qualidade do diamante depositado. A pressão no reator utilizada é de cerca de 50 Torr, sendo o fluxo total de gases na faixa de 200 a 500 sccm, a temperatura do substrato em cerca de 600 a 1000°C e a temperatura do filamento em 2100 a 2400°C.

No processo de deposição do diamante, ocorrem dois fenômenos independentes:

1. a dissociação térmica dos gases na região reativa, ou seja, nas proximidades do filamento, produzindo-se H atômico e radicais hidrocarbonetos em especial o radical metila,
2. a reação destes radicais com o substrato, na formação dos núcleos sobre os quais serão depositados os carbonos.

Tais fenômenos são regidos pelos parâmetros de trabalho: temperatura do substrato, temperatura do filamento, fluxo de gases, pressão no reator e proporção das espécies gasosas.

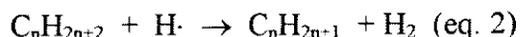
O filamento tem a função de: (1) dissociar os gases, e (2) possibilitar as reações químicas entre fase gasosa e substrato onde se inicia a nucleação a partir de onde se processa a deposição de diamante. Portanto, no substrato ocorrem vários fenômenos ao mesmo tempo:

1. o ataque do substrato pela fase gasosa que é altamente energética
2. a nucleação dos cristais de diamante que têm orientação aleatória e surgem principalmente onde há defeito na superfície e dessa forma, o polimento do substrato com pó de diamante ou outro abrasivo, favorece o processo.

3. O crescimento dos cristais, sendo que a deposição de carbono aumenta em massa e volume os cristais nucleados. Inicialmente os núcleos são arredondados e sem direção preferencial. Depois que atingem um certo volume, ocorrem as definições das faces de acordo com as orientações preferenciais ($\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$).

2.2.1.1. O papel do hidrogênio na transferência de calor

O H atômico ativa o crescimento de diamante e inibe o depósito de grafite. No reator, a quantidade de H atômico ao redor do filamento é maior que a quantidade de espécies hidrocarbonetos^[45-48]. O hidrogênio atômico reage com hidrocarbonetos na formação de radicais da seguinte forma:



Quando os átomos de hidrogênio se ligam aos átomos de carbono na superfície de crescimento, há a estabilização da ligação sp^3 necessária para o crescimento do diamante.

A formação do H atômico ao redor do filamento é um processo altamente endotérmico. O H atômico se recombina rapidamente com a superfície sólida na formação do hidrogênio molecular, sendo esta reação de recombinação altamente exotérmica e dessa forma o hidrogênio atua como um carregador de energia do filamento para o substrato, permitindo as reações na superfície na criação de radicais, mas muito pouco se conhece a respeito da influência do H na temperatura do substrato.

Existem 3 fatores que determinam a produção e o consumo do H atômico no sistema de filamento quente:

1. a química da fase gasosa
2. a catálise no filamento
3. o consumo na superfície de crescimento

2.2.1.2. O efeito do oxigênio no crescimento de diamante

A taxa de crescimento de diamante pode aumentar ou diminuir dependendo da quantidade de O_2 adicionado. Existem alguns efeitos^[49]:

1. A formação de uma superfície mais reativa
2. Maior formação de radicais na fase gasosa
3. A destruição das espécies formadoras de carbono não diamante ainda em fase vapor uma vez que a fração molar de hidrocarbonetos diminui com a adição de O_2 , o que pôde ser observado pelos seguintes resultados experimentais: houve o crescimento de C diamante com 1% de CH_4 em H_2 ; já com 7% de CH_4 em H_2 , houve o crescimento de C não diamante, porém houve o crescimento de C diamante com 7% de CH_4 em $H_2 + 5%$ de O_2 . Ou seja, quando se adiciona O_2 a um meio que não favorece o crescimento de C diamante, os hidrocarbonetos são convertidos a CO , sendo que as espécies reativas encontradas tornam-se as mesmas de um ambiente propício para o crescimento de C diamante.
4. A remoção de C não diamante da superfície, formando-se CO pela oxidação do C não diamante, uma vez que se sabe que a oxidação do C diamante é menor que a do C não diamante, sendo que esta oxidação na realidade é realizada não pelo O_2 ou pelo O , mas sim pelo OH .
5. A adição de O_2 diminui a fração hidrocarbonetos convertidos em CO , H_2 e C_2H_2 .

2.2.1.3. O efeito da pressão de reação

O número de partículas de diamante aumenta com a diminuição da pressão de reação, sendo que a densidade de nucleação é máxima em 5 Torr, condição em que crescem partículas de diferentes tamanhos. A deposição de diamante a altas pressões (30 - 50 Torr) provoca o crescimento de partículas de mesmo tamanho, sugerindo um processo no qual há um rápido crescimento das partículas de diamante, após um curto período de nucleação, havendo a formação de diamante de melhor qualidade^[50].

A variação no tamanho de partícula pode ser explicado pelo período de início do processo de nucleação do diamante antes do início do processo de crescimento dos grãos. A máxima densidade de nucleação é obtida a 5 Torr pelo seguinte fato: é conhecida a grande importância da camada de carbetos entre o filme de diamante e o substrato, sendo que esta camada é formada antes e durante o estágio inicial da deposição. A formação da camada de carbetos é uma etapa necessária para a nucleação do diamante. No caso de substratos de silício, forma-se o β -SiC que atua como sítio de nucleação na síntese de diamante. A presença desta camada intermediária de carbetos mostra sua importância no aumento da densidade de nucleação a baixas pressões. O efeito do ataque químico é outro fator importante no processo de deposição de diamante pois durante a sua deposição há uma competição entre a formação de diamante e grafite, porém, o crescimento do diamante predomina uma vez que o ataque ao grafite é bem maior. Dessa forma, a maior nucleação a 5 Torr, também pode ser explicada pelo fenômeno do papel do H atômico, uma vez que a baixas pressões (abaixo de 30 Torr) há uma maior nucleação da camada de carbetos, sendo que a energia cinética do H atômico depende da pressão e do ataque químico dos sítios de nucleação pelo H atômico que é favorecido a baixas pressões. Assim, a máxima densidade de nucleação dada a 5 Torr é uma relação entre a formação da camada de carbetos e o ataque químico do H atômico.

Sabe-se contudo, que a pressões muito baixas (~ 2 Torr), a densidade de nucleação diminui pela diminuição do ataque químico dos sítios de nucleação pelo H atômico. Dessa forma, combinando-se um processo de baixa pressão com alta nucleação no início do processo e uma alta pressão com alta taxa de crescimento no fim do processo, pode-se obter diamante de alta qualidade sem a necessidade de um pré-tratamento na superfície do substrato. A melhor condição de deposição foi obtida com 5 Torr na primeira hora e 30 Torr nas nove horas seguintes^[50].

2.2.1.4. O efeito da temperatura na taxa de crescimento

A influência da temperatura é um dado indispensável no mecanismo dos processos físico-químicos^[31]. A energia de ativação do crescimento do diamante para os métodos CVD gira em torno de 10 a 25 Kcal/mol para substratos a cerca de 600°C, sendo que o crescimento a baixas temperaturas é extremamente lento. Por exemplo, a taxa de crescimento a 135°C é cinco vezes menor que a 700°C. Quanto à influência na cristalografia, a uma temperatura de substrato de 250°C, as partículas de diamante depositadas possuem faces octaédricas apenas com superfícies {111}. Já a uma temperatura de substrato de 700°C, as partículas de diamante possuem face cubo-octaédrica com superfícies {100} e {111}.

A dependência da taxa de crescimento com relação à temperatura pode ser explicada de duas formas:

1. A composição química da superfície do substrato depende da temperatura, ou seja, a maiores temperaturas temos uma maior quantidade de espécies reativas na superfície, pela existência de uma maior quantidade de radicais hidrocarbonetos e H atômico.
2. Outra possibilidade, é a existência de mecanismos múltiplos de crescimento de diamante caracterizados por diferentes energias de ativação.

A deposição de diamante a baixas temperaturas pode ser realizada, desde que sob baixíssimas concentrações de CH₄, ou seja, a máxima concentração de CH₄ tolerável para a deposição de diamante livre de outras formas de carbono, aumenta com o aumento da temperatura de trabalho. Dessa forma, torna-se muito difícil a obtenção de diamante de alta qualidade a temperaturas em torno de 135°C. A taxa de crescimento definida pelo diâmetro médio das partículas dividido pelo tempo de deposição é de 1µm/h a 700°C, de 0,36µm/h a 250 °C e de 0,28 µm/h a 135°C.

2.2.1.5. O efeito do fluxo de gás

Em fluxo de gás turbulento, há uma maior densidade e um maior crescimento dos cristais de diamante que se explica pela deformação no substrato causada pelo fluxo turbulento, formando-se cones no topo dos quais há uma preferência no crescimento dos cristais de diamante^[52].

Não se observa diferença no crescimento de diamante quanto à direção do fluxo de gás, se paralelo ou perpendicular ao filamento.

Acredita-se portanto, que a morfologia e a taxa de crescimento são regidas pela dinâmica do fluxo de gás da entrada.

2.2.2. A deposição oxi-acetilênica

A deposição oxi-acetilênica, assim como os demais métodos de deposição, necessita de uma fonte de carbonos e uma fonte de fornecimento de energia. Porém, no caso deste método, ambas as fontes são originadas da chama, o que dificulta o controle dos parâmetros separadamente, ou seja, torna-se complicado o controle da proporção das espécies reagentes e da temperatura nas condições ideais. Em contrapartida, há a facilidade da instrumentação que se compõe apenas de um maçarico e um porta substrato refrigerado em um sistema aberto que não necessita uma câmara de reação, sendo a pressão de trabalho, a pressão ambiente. A temperatura de uma chama oxi-acetilênica gira em torno de 2.000°C, sendo mais quente na região próxima ao cone central e mais fria em sua região externa..

Este método foi proposto pela primeira vez por Hirose^[31], sendo que neste processo, os gases são pré-misturados no tubo Venturi do próprio maçarico. A razão de gases (O_2/C_2H_2) ideal para a obtenção de diamante de alta qualidade é de cerca de 0,85 a 0,95 , sendo que razões menores causam o crescimento de carbono amorfo e

razões maiores provocam o “etching” do material depositado. A Fig. 4 ilustra o esquema da instrumentação utilizada neste processo.

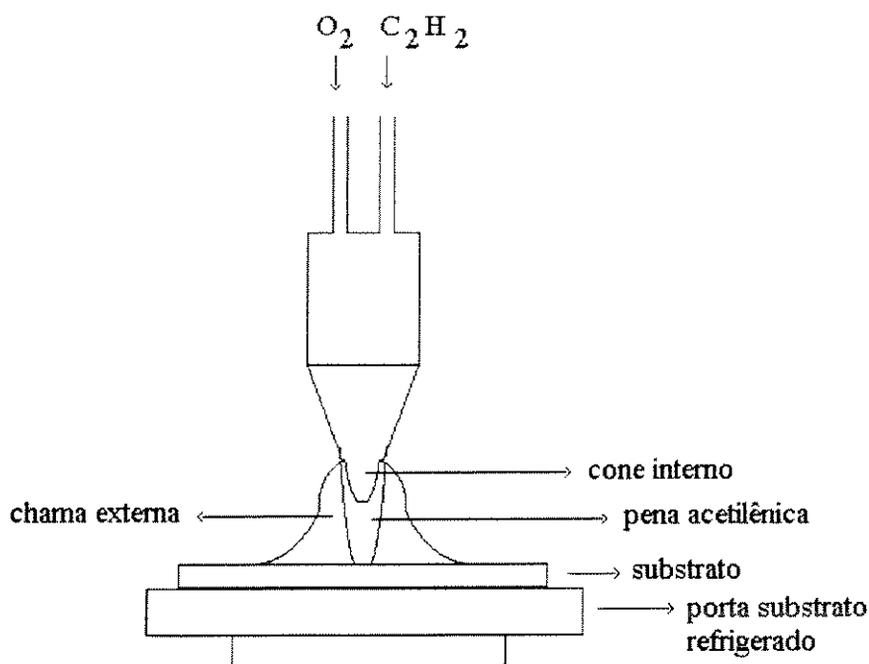


Fig. 4. Ilustração esquemática do equipamento para deposição oxi-acetilênica.

Utiliza-se o acetileno neste processo, por tratar-se de um composto com alto calor de reação, necessário para fornecer uma chama com perfil térmico próprio para a obtenção da temperatura necessária.

Este método de deposição possui uma alta taxa de crescimento de grãos de diamante, obtendo-se até $50\mu\text{m}/\text{h}$ utilizando-se uma razão de gases de $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ de 0,90 a 0,95. Realizando-se um espectro de emissão da chama, verifica-se que nas condições ideais de deposição de diamante de alta qualidade, há uma forte emissão do radical OH (308,9nm), e em condições de deposição de material amorfo, há uma forte emissão de C_2 (516,52nm), podendo-se concluir que no mecanismo de deposição de diamante pelo processo oxi-acetilênico, há uma importante participação do radical OH.^[35]

2.2.3. A deposição assistida por plasma de microondas

Atualmente, o método de deposição de filmes de diamante por CVD assistido por plasma de microondas tem sido muito mais utilizado do que qualquer outro método. A Tabela 1 apresenta os parâmetros típicos utilizados para este tipo de deposição e a Fig. 5, apresenta uma ilustração esquemática do equipamento utilizado.^[53]

Tabela 1. Parâmetros de deposição no crescimento de filmes de diamante assistido por plasma de microondas.

Mistura gasosa	Pressão Total [torr]	Potência do microondas [W]	Temperatura do substrato [°C]
CH ₄ (0,5-2%)/H ₂	5-100	100-700	700-1000

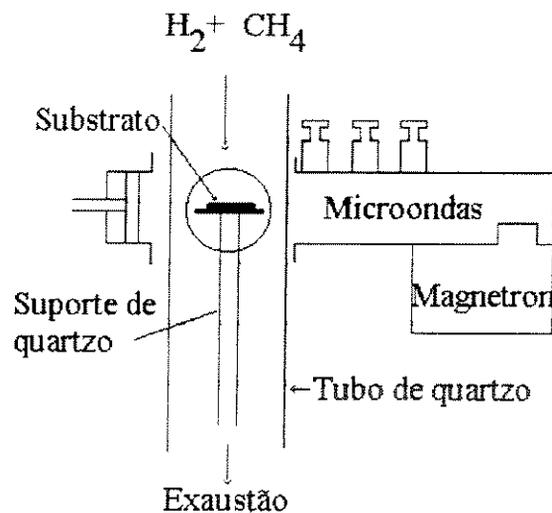


Fig. 5. Ilustração esquemática do equipamento de deposição de diamante por CVD de plasma de microondas^[53].

A grande vantagem deste método é o fato de não necessitar de eletrodos, o que evita a contaminação do filme pelo processo de erosão dos mesmos. Além disso, a descarga de microondas a 2,45 GHz tem maior frequência que as descargas de rádio-frequência (RF) de 13,5 MHz, produzindo assim, um plasma mais denso com elétrons de maior energia. Isto acarreta em uma maior concentração de hidrogênio atômico e

radicais hidrocarbonetos necessários para a produção de diamante. Uma outra vantagem ainda, é que o plasma fica confinado no centro da câmara de deposição permanecendo-se em forma de bola, o que evita a deposição de carbono nas paredes do tubo de quartzo.

CAPÍTULO 3 - Tensão Residual Térmica e Intrínseca em Filmes de Diamante

3.1. - Estrutura dos policristais e medidas de tensão residual

As propriedades mecânicas, elétricas e químicas do diamante, bem como dos demais compostos policristalinos variam de acordo com a estrutura microscópica de seus cristais, assim como o tamanho de grão, tamanho de partícula e a forma de agregação dos seus grãos. Especialmente em termos de propriedades mecânicas, o fato da rede cristalina encontrar-se tensionada possui influência direta em sua dureza e resistência mecânica^[54-58].

A maior influência do tamanho de grão nas propriedades dos policristais é o aumento da dureza e da tensão, proporcional à diminuição do tamanho dos grãos. A forma mais precisa de determinação de tamanho de grão é a análise microscópica que permite a contagem do número médio de grãos por área de uma secção necessariamente polida. Através da análise por difração de raios-X, pode-se obter informações a respeito de tamanho do grão, além da possibilidade de uma análise a respeito da qualidade e orientação dos cristais. Em uma projeção estereográfica da difração de raios-X de um policristal, pode-se verificar que quanto menor o tamanho de grão, há um maior número de centros de espalhamento no material. A melhor forma para se medir o tamanho de grão através deste método, é através da comparação com padrões de tamanho de grão conhecido e reconhecido pela ASTM (American Society for Testing and Materials).

O cálculo do tamanho de grão é feito utilizando-se a seguinte equação de Scherrer^[59]:

$$\beta = \frac{0,9\lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{eq. 3})$$

onde β é a largura do perfil de difração medido à meia altura, D é o diâmetro da partícula, λ o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de difração de Bragg.

Em um difratograma obtido na prática o alargamento do perfil de difração é resultante não somente da influência do fator tamanho de grão, mas também sofre influência de um fator instrumental além da influência de tensões residuais intrínsecas, obviamente nos casos onde haja a presença destas tensões. Neste caso, o alargamento total observado no perfil de difração é resultante da convolução de cada função de alargamento, e a identificação de cada um destes fatores pode ser realizada experimentalmente pela medida da largura à meia-altura do perfil de difração do material tensionado. Trata-se de um método de aproximação experimental e é chamado de método da correção instrumental de Warren, que permite o cálculo do efeito da tensão residual na deformação da rede cristalina. Contudo, este método só é aplicável quando as funções dos perfis possam ser aproximadas às funções gaussianas. A ilustração da convolução dos fatores de alargamento do perfil de difração pode ser representado na Fig. 6.

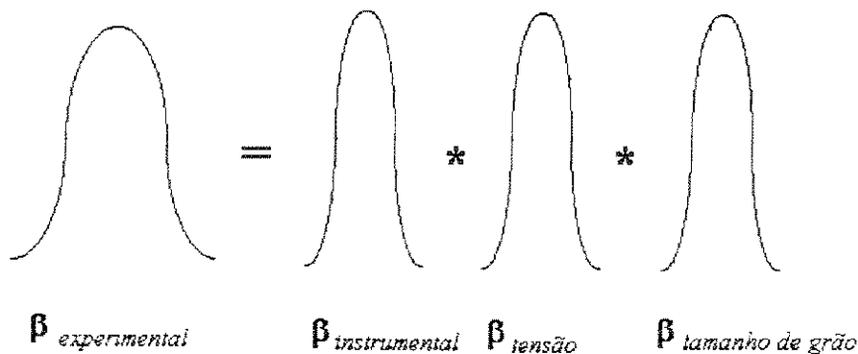


Fig. 6. Ilustração do efeito do alargamento do perfil de difração devido aos fatores instrumental, tensão residual e tamanho de grão. O perfil medido é a convolução de cada um dos fatores.

Quando um material policristalino é submetido a uma tensão, ocorrem processos de alongamento e achatamento dos seus grãos. A mudança no formato de

cada grão é determinada não somente pela força aplicada na peça como um todo, mas também pelo fato de cada grão estar em contato com as superfícies de ligação com sua vizinhança. Como resultado das interferências da vizinhança em cada região, há o surgimento de uma deformação plástica em algumas regiões do material, resultando em uma deformação na sua rede cristalina e esse material é então tido como possuidor de uma tensão residual. Quando há uma deformação uniforme da rede cristalina, com a alteração homogênea da distância interplanar, d_0 , dos cristais, há um deslocamento do ângulo de difração, sendo que um aumento na distância interplanar causa uma difração em ângulos menores e vice-versa. Já quando há uma difração não uniforme da rede cristalina, há o alargamento da linha de difração, o que se dá em função de se ter diferentes distâncias interplanares, e dessa forma, este alargamento é resultante da somatória das várias linhas de difração presentes resultantes de cada distância interplanar originada pela deformação não-uniforme. No caso de filmes de diamante sintéticos, depositados em diferentes tipos de substratos, esta deformação uniforme ocorre principalmente devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o diamante, pois o processo de deposição ocorre à temperatura de 700 a 900°C, e durante o processo de resfriamento, há o surgimento de uma tensão uniforme, denominada tensão residual térmica. Com respeito ao efeito do alargamento do perfil de difração devido às deformações não uniformes, nos filmes de diamante este fenômeno é relacionado à fatores como presença de impurezas, efeito do tamanho de grão, o fato de não se formar uma ligação química entre o filme e o substrato, e a diferença de parâmetro de rede entre eles^[7].

Com relação às deformações não uniformes da rede cristalográfica, pode-se determinar uma relação entre esta deformação e o alargamento produzido no perfil de difração devido ao fator da tensão residual intrínseca, segundo a seguinte equação que deriva da lei de Bragg^[59]:

$$\beta_{tensao} = -2 \frac{\Delta d}{d} \lg \theta \quad (\text{eq.4})$$

onde β_{tensao} é o alargamento no perfil de difração devido à tensão,

$\Delta d/d$ a deformação na rede cristalográfica e

θ o ângulo de difração para o material perfeito, sendo de 22,95° para o diamante

O sinal negativo da eq. (4) é resultante da diferencial da equação de Bragg, e representa o comportamento inverso entre a distância interplanar (d) e o ângulo de reflexão de Bragg (θ), o que significa que qualquer aumento de uma dessas variáveis, incorre na diminuição da outra. Assim sendo, $(-\Delta d)_{111}$ significa que d_{111} está comprimido.

Através das medidas de difração de raios X podem ser realizadas também, as medidas de tensão residual térmica, que originam uma deformação uniforme. Quando é aplicada uma força a um material que sofra uma deformação elástica, ao se eliminar tal força, a deformação desaparece e o material volta à sua forma original. Neste caso, tem-se a presença de uma tensão aplicada, mas quando a força aplicada ultrapassa o limite da deformação elástica, então mesmo quando a força aplicada é eliminada, permanece uma deformação no material, a que chamamos tensão residual. Medidas de tensão aplicada são facilmente realizáveis, contudo, medidas de tensão residual são mais complexas e a difração de raios-X, surge como uma importante ferramenta de medidas de tensão residual, apresentando-se ainda, como um método não destrutivo. Dessa forma, torna-se possível, a realização de repetidas medidas em um mesmo material, sendo de grande vantagem quando, por exemplo, deseja-se analisar o desenvolvimento da tensão em cada etapa de um processo.

Considerando-se uma secção transversal A de um cilindro, sofrendo uma força F, conforme Fig. 7, há o aparecimento de uma tensão elástica de tração σ_y , e a produção de uma deformação ε_y

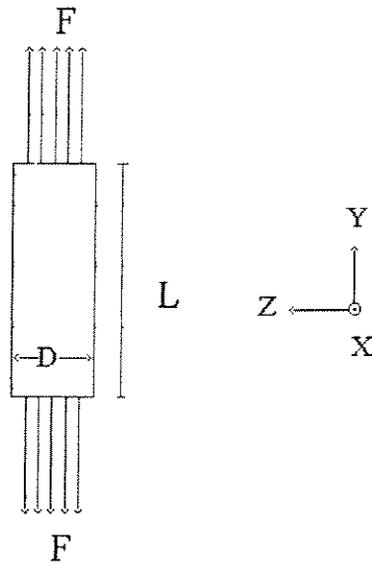


Fig. 7. Representação esquemática de um cilindro sofrendo uma força F na direção y .

Portanto,

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta L}{L} = \frac{L_f - L_0}{L_0},$$

onde L_0 e L_f correspondem aos comprimentos inicial e final.

Com o estiramento do cilindro, há uma diminuição em seu diâmetro D , e as deformações nos eixos x e z são dadas segundo:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_z = \frac{D_f - D_0}{D_0}$$

onde D_0 e D_f são os diâmetros inicial e final, respectivamente. No caso do material do cilindro ser isotrópico, as deformações podem ser correlacionadas da seguinte forma:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_z = -\nu \varepsilon_y$$

onde ν é a razão de Poisson para o material do cilindro.

Realizando-se medidas de difração de raios-X no material, pode-se medir a deformação cristalina do material no eixo z , através do valor da distância interplanar obtida para o material tensionado segundo:

$$\varepsilon_z = \frac{d_n - d_0}{d_0} \quad (\text{eq. 5})$$

onde d_n é o espaçamento interplanar do material tensionado e d_0 a distância interplanar do material livre de tensão. Através da equação 6, pode-se obter a medida da tensão (σ_y)

$$\sigma_y = -\frac{E}{\nu} \left(\frac{d_n - d_0}{d_0} \right) \quad (\text{eq. 6})$$

sendo que para o diamante,

$E = 1230$ GPa (módulo de Young) e $\nu = 0,07$ (razão de Poisson),

d_0 = espaçamento interplanar do diamante não tensionado (plano (hkl) para o presente trabalho),

d_n = espaçamento interplanar do diamante tensionado (plano (hkl) para o presente trabalho).

3.2. Influência da tensão residual na aderência dos filmes de diamante

3.2.1. Problemática e status atual

Devido às inigualáveis propriedades térmicas, elétricas e óticas, além da alta dureza, alta condutividade térmica à temperatura ambiente, baixo coeficiente de atrito, resistência elétrica e resistência à corrosão do diamante, há um grande interesse em sua utilização tecnológica e industrial, como no recobrimento para ferramentas de

corde, componentes eletrônicos e recobrimentos de proteção para componentes espaciais. Entretanto o problema de aderência continua sendo uma das principais limitações críticas para a aplicação dos filmes de diamante crescidos em fase vapor. A deposição de filmes de diamante em substratos opticamente transparentes, tem uma grande importância para aplicações em janelas de infravermelho, porém, existem também dificuldades em se obter boa aderência, necessária para sua utilização. Muitos autores^[61-68] estudaram variadas formas de se aumentar a aderência de filmes de diamante em diversos substratos, realizando-se diferentes tipos de pré-tratamentos, porém não houve um grande progresso que determinasse um procedimento que gerasse uma aderência a níveis satisfatórios. Há contudo, um processo que combina vários processos de deposição em fase vapor, onde promove-se o reforço do filme de diamante. Este processo envolve o uso de um ligante metálico que preenche as lacunas dos cristais de diamante. Neste processo, as amostras são mantidas a altas temperaturas por 30 minutos e existem dois efeitos associados a este tratamento que contribuem para a promoção da aderência. Primeiro, o material do ligante metálico e o substrato podem se interdifundir, resultando em uma melhor ligação e segundo, os elementos formadores de carbeto do ligante podem promover uma ligação química na interface.^[69]

Este processo compreende três etapas: i) cristais de diamante são depositados por CVD de plasma gerado por rádio-freqüência, ii) insere-se o ligante metálico após a deposição do diamante para o preenchimento das lacunas existentes e iii) a amostra é recolocada na câmara de plasma. Nesta etapa, sobre os cristais de diamante que não foram recobertos pelo ligante, reinicia-se o processo de crescimento dos grãos de diamante, formando-se então, uma superfície de diamante contínua. Os ligantes metálicos utilizados são o níquel, o cobre, e uma liga de Cu-Ti-Ag. Durante a terceira etapa do processo, a amostra é mantida entre 700-900°C.

Com respeito à expansão térmica de filmes de diamante, existe uma grande importância no estudo desta propriedade, basicamente por duas razões: primeiro, pela diferença de expansão térmica entre o diamante e o substrato, haverá um crescimento que causará a tensão térmica gerada após o resfriamento à temperatura ambiente. Esta tensão pode povocar uma falha no filme, como microfraturas ou

delaminações. A segunda razão é que esta tensão residual causada pela diferença de expansão térmica entre o diamante depositado por CVD e o substrato utilizado, limita determinadas aplicações como soldagem ou utilização a altas temperaturas.^[70]

Existem estudos a respeito da variação da expansividade térmica de filmes de diamante em função da temperatura, obtendo-se uma correlação com a quantidade de fase não diamante. Foi constatado desta forma, que na deposição do diamante, ocorre também a formação de outras formas de carbono, havendo uma variação na expansividade térmica dos filmes de diamante obtidos por CVD em comparação com o diamante puro, sendo que o tamanho de grão não influi nesta expansividade térmica.^[71]

Medidas de raios-X podem fornecer informações sobre as fases da estrutura cristalina do carbono, e dados microscópicos de defeitos estruturais, enquanto que medidas macroscópicas de dilatação podem fornecer informações a respeito das fases não diamante. Qadri e seus colaboradores^[71] observaram um aumento da variação de $\Delta d/d$ com o aumento da temperatura, obtendo-se um coeficiente de expansão térmico de filmes de diamante de $3,8 \pm 2,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, sendo que este valor para o diamante puro é de $1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, cuja diferença se dá pela incorporação de carbono não diamante. O deslocamento da posição do pico de difração indica uma deformação residual térmica gerada pela diferença de expansividade térmica entre o filme e do substrato que cria defeitos principalmente durante o processo de resfriamento.

O fato da aderência dos filmes de diamante aos seus substratos ser tão crítica, tem como principais fatores a grande diferença de expansão térmica entre o diamante e o substrato e também à baixa afinidade química existente entre ambos. O primeiro fator causa uma grande tensão de compressão no filme depositado, principalmente quando se utiliza de processos CVD (Chemical Vapor Deposition), onde as temperaturas dos substratos variam em torno de 800 a 950°C. Já o fator da incompatibilidade química causa a formação de uma camada intermediária de carbetos que também induz a uma baixa aderência entre o substrato e o filme depositado.^[54]

May e seus colaboradores^[72] comprovaram que a grande diferença de coeficiente de expansão térmico entre o Al_2O_3 (alumina) e o diamante, causa a grande tensão na interface entre o filme e o substrato, e que esta tensão depende da área do filme, no caso em que o filme seja totalmente contínuo. Para tanto, realizaram um experimento onde se depositou Si epitaxial sobre safira monocristalina, através de fotolitografia, mantendo-se áreas isoladas de $100 \mu\text{m}^2$ de substrato não recoberto, ou seja, formando-se um desenho quadriculado de deposição de silício. Após a deposição de diamante, realizou-se a retirada da camada de silício através da técnica de “lift off”, verificando-se uma firme aderência na interface entre o filme depositado e o substrato, não tendo sido notada a presença de carbonetos nem componentes amorfos promovendo a interface. Concluiu-se assim, que na realidade, somente em alguns pontos ocorre a fixação dos cristais de diamante depositados sobre o substrato, sendo que estes pontos, correspondem aos sítios de nucleação formados no pré-tratamento do substrato, pontos estes onde são criados defeitos e nesses locais, então, são fixados grãos de diamante. Também há a possibilidade dos grãos de diamante cravados no substrato terem sido originados do próprio processo de pré-tratamento. Na seqüência do processo de deposição, há então o crescimento lateral de um filme de diamante que na realidade não possui qualquer ligação com o substrato de Al_2O_3 . Dessa forma, quando se forma um filme contínuo, durante o processo de resfriamento a diferença de coeficiente de expansão térmico faz com que o filme depositado fique tensionado.

Para se entender a grandeza e a natureza das tensões térmicas, pode-se calcular o seu valor integrando-se os coeficientes de expansão térmicos lineares dentro da faixa de temperatura de trabalho. Singh e seus colaboradores^[73] demonstraram que para o substrato de Al_2O_3 que possui uma estrutura muito estável, a sua conversão a uma camada de carbetos é pouco favorecida e em termos de tensão induzida, sabe-se que em uma deposição a cerca de 900°C , há uma compressão do diamante de cerca de 0,45%. A tensão induzida nos filmes depositados é de cerca de 5GPa, que causa a fraca ligação entre o filme depositado e o substrato. Para se aumentar a aderência do filme de diamante ao Al_2O_3 , criou-se um novo método que envolve duas etapas: (i) uma primeira etapa de deposição à baixas temperaturas e; (ii) o crescimento de diamante sobre núcleos uniformemente dispersos. Para se reduzir a tensão térmica nos filmes, o método de

deposição a baixas temperaturas (cerca de 500 a 550°C) utiliza um plasma de ECR - “Electron-Cyclotron-Resonance” de baixa pressão. Combinando-se baixa pressão e uma fonte de gas altamente ativada pelo plasma de ECR, garante-se a deposição de filmes de diamante de alta qualidade a baixas temperaturas. Sob essas condições, espera-se que a deformação no diamante seja inferior a 0,25%, que é bem menor que nas temperaturas de substratos convencionais de deposição (cerca de 800 a 950°C).

A tensão residual total de um filme de diamante sobre um substrato é formado por dois componentes: a tensão intrínseca que se origina da microestrutura e das impurezas em sua camada e surge durante o processo de crescimento, e a tensão térmica. A tensão térmica, como já citado, é gerada pela diferença de expansão térmica do diamante e do substrato, sendo que esta tensão surge após a deposição, durante o processo de resfriamento.^[54]

No caso de síntese de diamante a baixas pressões, a tensão residual total é normalmente calculada pelo método do raio de curvatura, ou pelo deslocamento do pico do espectro Raman.^[57] A espectroscopia Raman é um método simples para se realizar medidas qualitativas de tensão residual, mas medidas quantitativas tornam-se difíceis pela complexidade e diversidade dos fenômenos envolvidos no efeito Raman. A tensão interna, por sua vez, pode ser determinado pelo método da difração de raios-X. Este método se baseia no deslocamento do pico de difração. A tensão intrínseca sofre grande influência com o aumento da taxa de carbono não diamante, mas também pode aumentar devido ao tamanho de grão, nos casos onde houver uma alta densidade de contornos de grão. Já a curvatura do substrato pode ser alterada pela mudança das propriedades mecânicas dos filmes. Por exemplo o módulo de Young depende das condições de deposição e também da microestrutura do filme de diamante. Sabe-se que há um aumento da tensão interna com o aumento da temperatura de deposição e com a diminuição do tamanho de grão^[54].

A relação íntima existente entre aderência e tensão nos filmes de diamante foi comprovada por Nesladeck e seus colaboradores^[74] que realizaram medidas de aderência pelo método da indentação, correlacionando estes dados com medidas de

tensão obtidas por análise Raman, através do deslocamento da posição do pico característico a 1332 cm^{-1} . Este estudo comprovou também, a direta relação entre a tensão térmica induzida nos filmes, com o coeficiente de dilatação térmico dos substratos, tendo sido verificado que nos filmes obtidos sobre inox, o valor da tensão encontrada é o do dobro do valor da tensão obtida nos filmes depositados sobre insertos de WC-Co, o que está em concordância com o fato do coeficiente de expansão térmico do inox ser o dobro do coeficiente de expansão térmico do WC-Co. Segundo Zhu e seus colaboradores^[75], que também estudaram aderência e tensão de filmes de diamante depositados sobre Mo, W e WC, ainda não há registro de uma relação quantitativa entre tensão residual total e aderência para os revestimentos de diamante.

Existem estudos que utilizam uma camada intermediária entre o filme de diamante e o substrato, no intuito de se minimizar a difusão do carbono no substrato e assim, diminuir a tensão interfacial e promover uma ligação entre duas superfícies que não possuam aderência. Utiliza-se, por exemplo, em deposições sobre WC-Co e aço inox, camadas de prata e metais refratários^[76]. Da mesma forma, observa-se um aumento na resistência ao desgaste de filmes de DLC - “Diamond Like Carbon” depositados em inox, utilizando-se camadas intermediárias de SiN amorfo. É imprescindível a utilização de camadas intermediária nas deposições sobre inox devido à alta solubilidade e reatividade do carbono nos elementos das ligas metálicas. Contudo, a utilização de camadas intermediárias pode atuar em detrimento às propriedades físicas tão almejadas do diamante como sua dureza e condutividade térmica^[77].

Como uma opção para a não utilização de camadas intermediárias para a promoção da aderência, pode-se realizar a deposição sobre titânio que tem se mostrado um bom material para a promoção da aderência do filme de diamante uma vez que a aderência se mantém mesmo na presença de uma tensão interna grande, tendo sido concluído que o sistema de interação entre o titânio e o diamante é um sistema mais complexo que os demais sistemas de interação diamante-metal que possuem menor aderência. Foi obtido um baixo valor da tensão residual de 3,5 GPa em recobrimentos de diamante sobre titânio. Sabe-se que quanto menor a tensão existente entre o filme depositado e o substrato, melhor a aderência entre ambos. A grande vantagem da

utilização do titânio são as suas propriedades de alta durabilidade, ductilidade, resistência à fadiga além de sua biocompatibilidade^[78].

Como já é sabido, o problema da aderência se dá devido à existência de tensão entre o filme e o substrato e segundo Wanlu, a tensão intrínseca de compressão nos filmes é ocasionado por efeito das impurezas presentes, enquanto defeitos como vacâncias, discordâncias e contorno de grão, produzem tensão intrínseca de tração. Nos filmes de diamante, o hidrogênio e a fase de carbono não diamante, são responsáveis pela tensão de compressão, que diminui com o aumento no tamanho de grão^[55].

Com relação à tensão de tração, tomando-se como exemplo a deposição de filme de diamante sobre substratos de silício, temos que a constante de rede do diamante é de 3,567 Å e do silício 5,431 Å, e portanto em uma deposição, a rede do diamante pode se expandir e a do silício encolher devido à incompatibilidade do parâmetro de rede. Dessa forma, os filmes de diamante monocristalinos depositados sobre silício, tendem a possuir tensão de tração. Contudo, esta tensão se apresenta somente na região de interface entre o filme e o substrato. Para comprovar este fato, tem-se que ao se realizar uma dopagem do filme de diamante com boro, há uma expansão no parâmetro de rede do diamante e assim, há uma diminuição da tensão, verificando-se uma menor tensão nos filmes de diamante dopados, devido à diminuição da incompatibilidade dos parâmetros de rede entre filme e substrato^[79].

O efeito da diferença de expansão térmica entre filme e substrato, ocasiona também um sério problema de aderência em uma das aplicações que seria de grande utilidade em ferramentas de corte, que é a deposição de diamante em pastilhas de carbeto sinterizados. É de conhecimento geral que o cobalto presente nestas ferramentas de carbeto sinterizadas atua de forma negativa na deposição de diamante, transformando o diamante em grafite. Este problema pode ser evitado, realizando-se um ataque químico na superfície da pastilha, antes da deposição do diamante podendo ser utilizada uma solução de HNO₃ 1:1 ou um plasma de CO-H₂. Contudo, após a remoção do cobalto, a pastilha perde sua resistência mecânica pelo fato de ter perdido seu ligante. Afim de se contornar o problema da fragilização da pastilha pela remoção de seu ligante,

Tsai e seus colaboradores^[69] sugeriram um método no qual após a realização do ataque químico, seja consolidado pó de diamante de 0,1 a 0,25 μm nas lacunas deixadas pelo cobalto, sendo realizado em seguida, a deposição do filme de diamante.

Há também outras propostas para se promover a aderência do filme de diamante nas pastilhas de carbeto sinterizadas, como a sugerida por Isozaki e seus colaboradores^[62] que sugere um processo que utiliza uma camada intermediária de Al e Si e um posterior tratamento térmico que forma uma solução sólida de carbeto sobre o substrato, tratamento este que além de remover o cobalto da superfície, também promove o aumento da rugosidade superficial, o que aumenta a aderência do filme depositado.

3.2.2. Substrato de carbeto de tungstênio

Neste trabalho, foi analisada também, a tensão residual de filmes de diamante obtidos sobre pastilhas de corte de carbeto de tungstênio sinterizado com cobalto como ligante. A obtenção da pastilha sinterizada, é realizada, segundo informações da BRASSINTER S.A. Indústria e Comércio, primeiramente a partir do pó de tungstênio metálico obtido através do minério Scheelita, utilizando-se diversos processos químicos. Nesta etapa, o cuidado que deve ser tomado, é no tamanho de grão do tungstênio metálico, pois a granulção do WC é que determina um produto final de maior dureza e resistência ao desgaste. De uma forma genérica, o processo de fabricação compreende as seguintes etapas: (1) moagem; (2) carbonetação; (3) aglomeração; (4) compressão, e (5) sinterização. A primeira etapa de moagem do tungstênio é realizada juntamente com o carbono de forma a se obter a máxima dispersão do carbono no tungstênio. Em seguida, a mistura é levada a um forno de carbonetação a cerca de 1500°C , onde se obtém carbeto de tungstênio (WC). Afim de se obter a tenacidade necessária, adiciona-se o cobalto que funciona como um agente aglomerante. Na etapa seguinte de compressão, é utilizada uma matriz de dimensões maiores que do produto final desejado, aplicando-se uma pressão de 2000 Kg/cm^2 a frio. A sinterização do

WC/Co compactado é efetuada com o cobalto em fase líquida, em um forno sob atmosfera de hidrogênio a 1350 - 1500°C. Apesar da alta compressão realizada, a presença de poros ainda é grande, mas durante a sinterização, a alta temperatura faz com que o material atinja sua máxima densidade teórica, praticamente eliminando o volume dos poros, causando uma compressão de volume de 40%.

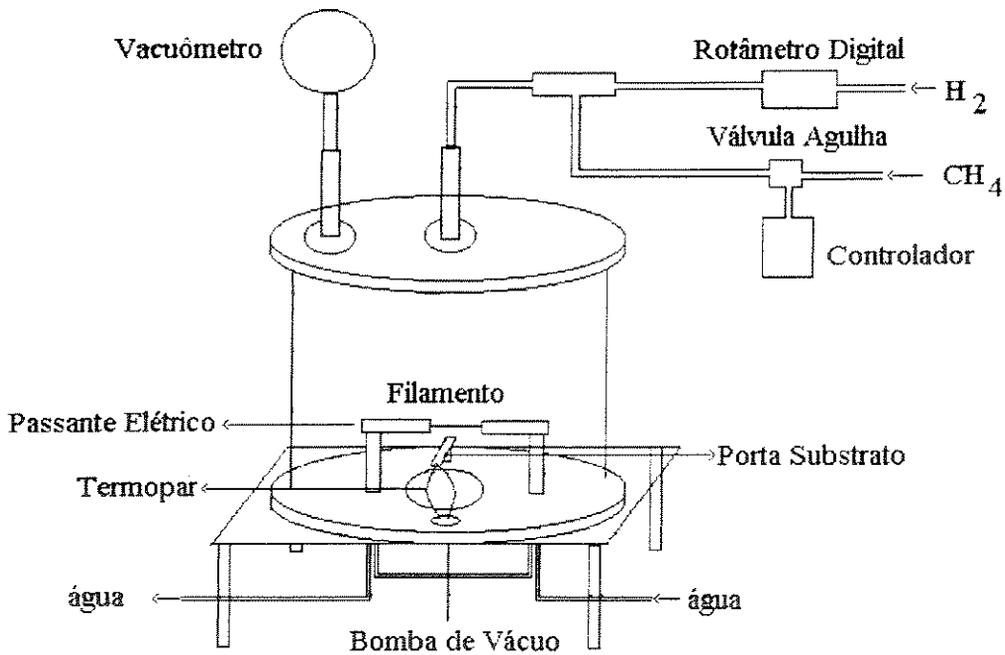
Com relação às propriedades mecânicas, as pastilhas de corte constituídas somente por WC e Co são as mais resistentes à abrasão, sendo eficiente nas operações de corte que produzem cavacos curtos, frágeis ou descontínuos, como na usinagem de ferro fundido. Porém, quando a usinagem produz cavaco resistente e contínuo, como o aço, devem ser utilizadas pastilhas combinadas com outros carbetos, como de titânio ou tântalo, ou a mistura dos dois. As propriedades de dureza e resistência das pastilhas são influenciadas principalmente pelo teor de cobalto e pelo tamanho de grão de WC. Com relação à dureza, estas pastilhas de corte, comercialmente conhecidas como metal duro, possuem dureza mais elevada que a dos aços-ferramenta mais duros, sendo que esta dureza é mantida inclusive a altas temperaturas, o que permite seu uso em altas velocidades de usinagem. Esta propriedade é devida à estrutura metalográfica do metal duro. Quanto à resistência à ruptura transversal, os metais duros não possuem boa resposta aos ensaios de tenacidade, se comparados com os dados obtidos para os produtos metálicos fundidos. Já com relação à resistência ao impacto, sabe-se que há uma correlação linear entre esta propriedade e o teor de cobalto, assim como o coeficiente de dilatação térmico que também aumenta levemente com o teor de Co, mantendo-se porém, sempre menor que a metade do coeficiente térmico de dilatação do aço inox. De forma inversa, a resistência à abrasão tem relação inversa com a quantidade de Co, ou seja, quanto menor a quantidade de Co, maior a resistência à abrasão, que por sua vez aumenta com a diminuição da granulação do WC.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

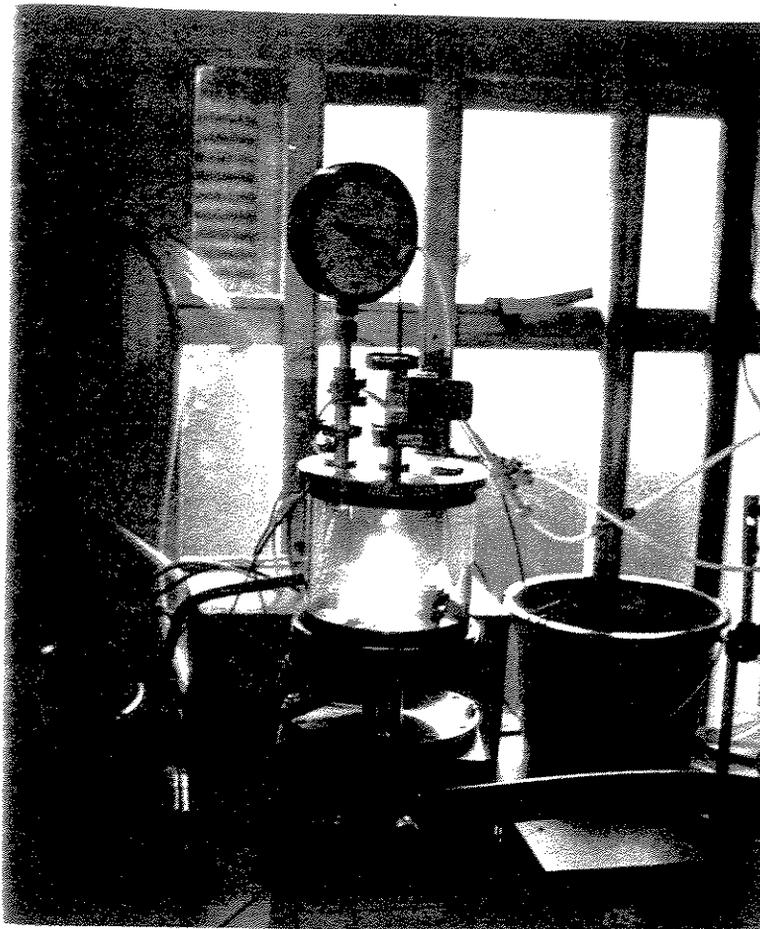
4.1. Construção de uma câmara de filamento quente

Neste trabalho, realizou-se o projeto e execução de uma câmara de deposição CVD de diamante por filamento quente. O projeto original deste equipamento foi gentilmente cedido pelo físico Carlos Salles Lambert, do Lab. de Filmes Finos do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP. Foram realizadas algumas adaptações em determinadas partes integrantes do projeto, como sistema de vedação para obtenção de vácuo, sistema de entrada de gases e sistema de medida de pressão interna do reator, pressão de entrada dos gases, além dos procedimentos de obtenção das medidas de temperatura do filamento e do substrato.

A câmara construída é representada através do diagrama esquemático da Fig. 8 (a) e pode ser visualizada pela fotografia da Fig. 8 (b).



(a)



(b)

Fig. 8. A câmara de deposição construída: (a) ilustração esquemática e (b) fotografia.

Esta câmara é composta basicamente por três partes, sendo elas: base, corpo e tampa. A base da câmara, construída com aço inox, possui diâmetro externo de 160 mm, onde se encontram a entrada para a tomada de vácuo, os passantes elétricos que alimentam o filamento, o suporte do substrato, além da entrada do termopar. O corpo da câmara constitui-se de um cilindro de pyrex com suas bordas devidamente polidas para a obtenção de vácuo e a tampa da câmara, também construída em inox, possui a entrada de gases e o manômetro para leitura da pressão interna do reator.

Na base da câmara ilustrada na Fig. 9, encontra-se a entrada para os passantes elétricos que são devidamente isolados com buchas de teflon sendo que a vedação é feita com anéis de borracha "o'ring". Através destes passantes elétricos é fornecida corrente para o filamento de tungstênio que ficando preso pelas suas extremidades aos passantes elétricos, fica posicionado exatamente sobre o canal de tomada de vácuo. Também na base da câmara, instalou-se a entrada do termopar para monitoramento da temperatura do substrato. O termopar é colocado sob o substrato e para melhorar o contato entre eles, utiliza-se uma pasta de molycote. Na posição diametralmente oposta à entrada do termopar, encontra-se o porta substrato que fica posicionado sob o filamento e compõe apenas uma haste de inox com uma estria para o encaixe do termopar, de forma que a leitura da temperatura seja realizada diretamente no substrato. O controle da temperatura no substrato é feita pela distância do substrato ao filamento.

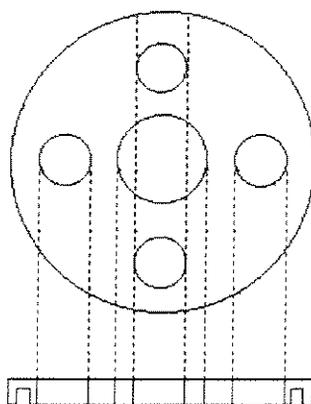


Fig. 9. Ilustração da base da câmara.

No passante elétrico, ilustrado na Fig. 10, a bucha de teflon (peça 2) é colocada por fora da câmara e possui um canal para a colocação do anel de borracha que ficando entre a base de inox e a cabeça do passante elétrico (peça 1), além de promover a vedação para o vácuo, também faz com que o passante elétrico fique isolado eletricamente. Por dentro da câmara, a fixação é feita com uma porca de inox (peça 4), sendo que a peça 3 funciona como uma arruela de teflon que além de isolar a base eletricamente, trata-se de um material que se amolda à pressão realizada no aperto da peça. O único sistema de refrigeração necessário neste sistema, para a temperatura de trabalho exigida nestes experimentos, é realizado

no passante elétrico, que por dissipação de calor, torna desnecessária uma refrigeração na base do reator.

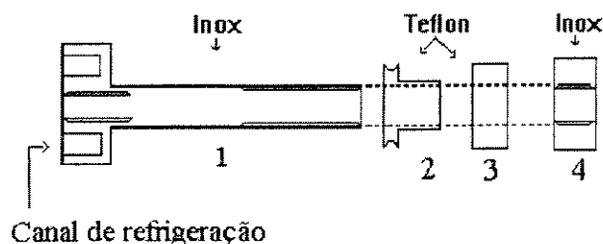


Fig. 10 . Ilustração do passante elétrico.

Na tampa da câmara (Fig. 11) encontra-se a entrada do gás e do manômetro para controle da pressão no interior da câmara. Existe também, uma terceira entrada que para estes experimentos, não foi utilizada.

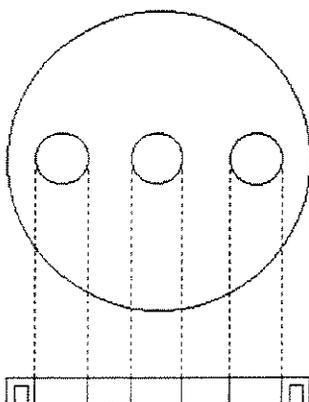


Fig. 11. Ilustração da tampa da câmara.

Tanto a entrada dos gases como do suporte do manômetro são conexões do tipo NW-10, padronizados pela EDWARDS. Estas entradas (Fig. 12), são colocadas por cima da tampa, sendo a vedação realizada pelo lado externo. Assim, o anel de boracha veda tanto a superfície da entrada dos gases e do manômetro como a superfície da tampa. A fixação é feita também com porcas de inox, não sendo necessário neste caso, o isolamento elétrico.

A vedação da câmara é feita pelas bordas do cilindro de pyrex e a superfície da base e da tampa, que possuem um canal onde é colocado um anel de borracha e também onde se encaixa o cilindro de pyrex. Desta forma, torna-se desnecessário o uso de parafusos para que haja a vedação, uma vez que para tanto, se utiliza da pressão positiva ambiente, que ao se iniciar o processo de evacuação, promove a vedação da câmara.

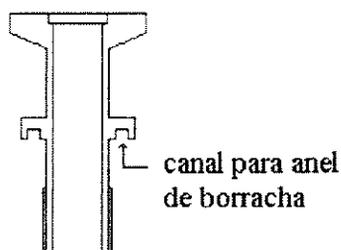


Fig. 12. Ilustração da entrada de gás e do manômetro.

Os gases são misturados antes de serem injetados no interior da câmara sendo que o H_2 é medido por um rotâmetro KOFLOK (100-500 sccm) e o CH_4 é dosado por um controlador digital com faixa de trabalho de 0-10 sccm.

A fonte de tensão para este sistema é composto de um VARIVOLT VW 230 e um transformador ligado a uma resistência de 1Ω em série com o filamento de tungstênio que possui resistência praticamente nula ($\sim 0,01 \Omega$). Assim sendo, pode-se ter a leitura de corrente que passa no filamento, através do monitoramento nos terminais da resistência conhecida.

O sistema de vácuo compõe-se de uma bomba mecânica EDWARDS modelo ED 200, ligada através de um "trapp" de vidro refrigerado com N_2 , para impedir a subida do vapor de óleo da bomba.

4.2. Preparação dos substratos

4.2.1. Substrato de inox e nitreto de titânio (TiN)

Com a finalidade de se testar a deposição de filmes de diamante em substratos de TiN e TiN recoberto com Al_2O_3 , foi realizada a deposição de filmes de $1\mu\text{m}$ de espessura de TiN sobre aço inox 304 ($\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$). Este trabalho foi realizado no Tsukuba Institute for Super Materials, ULVAC, JAPÃO, no grupo liderado pela Dra. Sonoko Tsukahara através do método Physical Vapor Deposition (PVD) de cátodo oco de tântalo com alvo de titânio em atmosfera de N_2 . A Fig. 13 apresenta o filme de TiN obtido junto com o substrato utilizado. Como se pode observar no difratograma da Fig. 15, o filme de TiN foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) nas condições de radiação $\text{Cu K}\alpha$, filtro de níquel, 30KV, 15 mA, e fundo de escala de 5×10^3 cps (counts per second) através de comparação com os picos da JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard), conforme Tabela 2. Não foram observadas bandas de difração de outros materiais, além dos picos característicos do inox, também caracterizados por DRX na Fig. 14, conforme dados da JCPDS na Tabela 3.

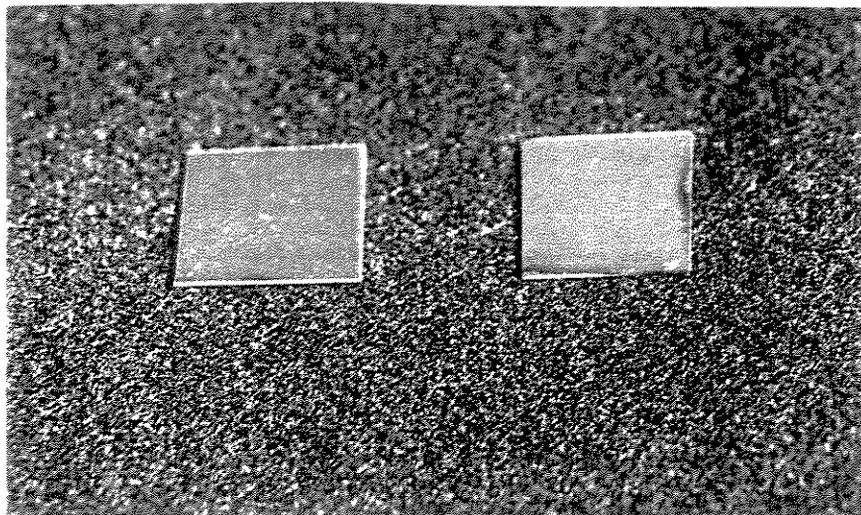


Fig. 13. Substrato de aço inox e aço inox + TiN.

Tabela 2. Perfis de difração do aço inox.

2θ	Int.	hkl	Dados Cristalográficos
43.583	100	111	sistema: cúbico simples
50.7952	45	200	$a = 3.5911 \text{ \AA}$
74.699	26	220	$Z = 4$
90.697	30	311	
95.968	12	222	
118.161	3	400	

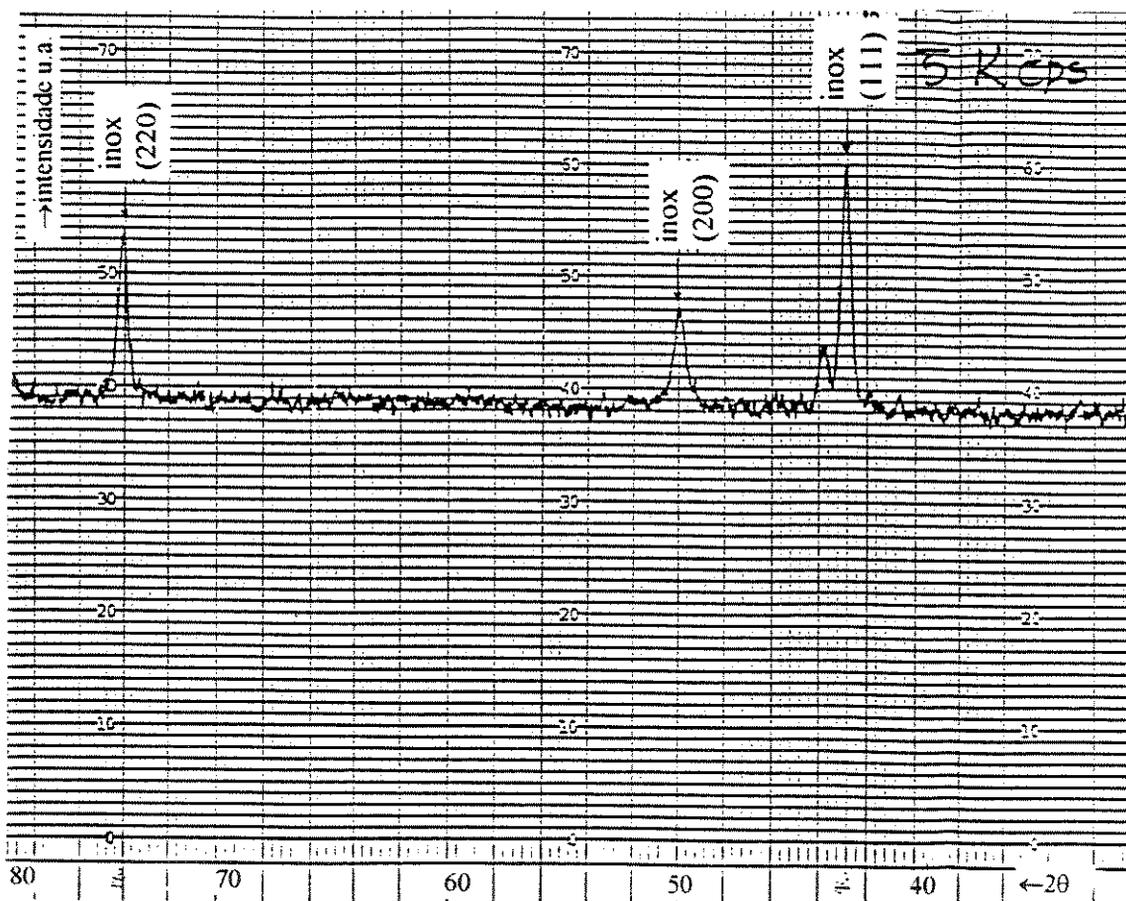


Fig. 14. Difratoograma do aço inox .

Na Fig. 15, observa-se um "background" muito alto, devido à fluorescência do Fe pois utilizou-se a radiação $\text{Cu K}\alpha$.

Tabela 3. Perfis de difração do TiN.

2 θ	Int.	hkl	2 θ	Int.	hkl	Dados Crist.
23.76	6	101	63.47	18	220	
36.87	100	112	67.28	<2	301	
37.49	2	103	71.87	10	110	$a_0 = 4,414 \text{ \AA}$ $c_0 = 8.805 \text{ \AA}$
40.97	30	004	74.17	4	215	
43.70	65	200	75.69	30	312	C = 2,1268 Z = 4
50.29	4	211	76.26	2	303	
56.72	8	105	78.35	18	224	
58.95	<2	213	79.51	2	107	
61.41	40	204				

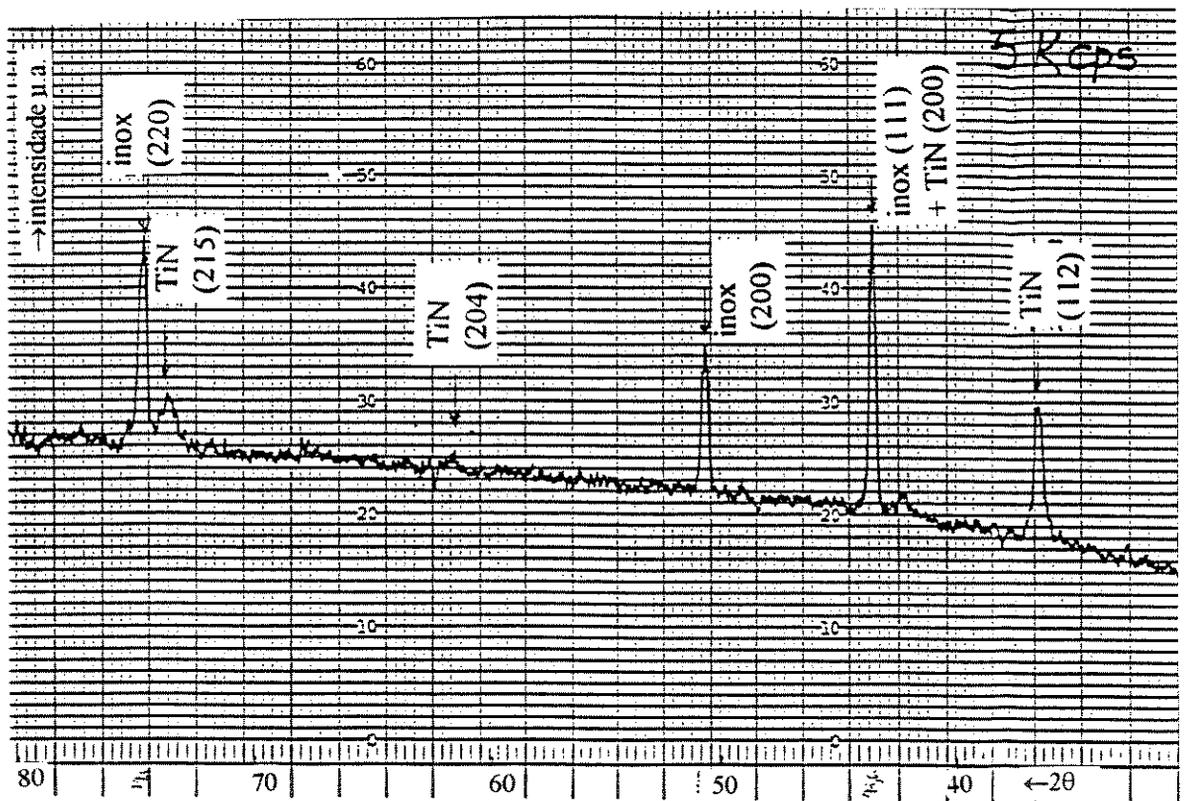
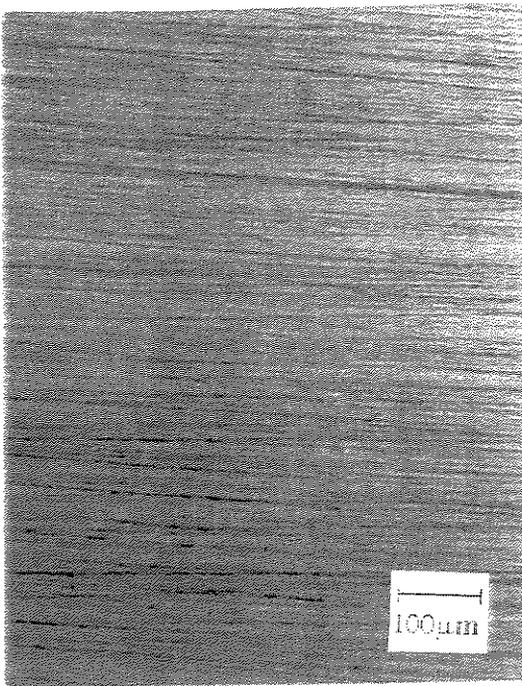
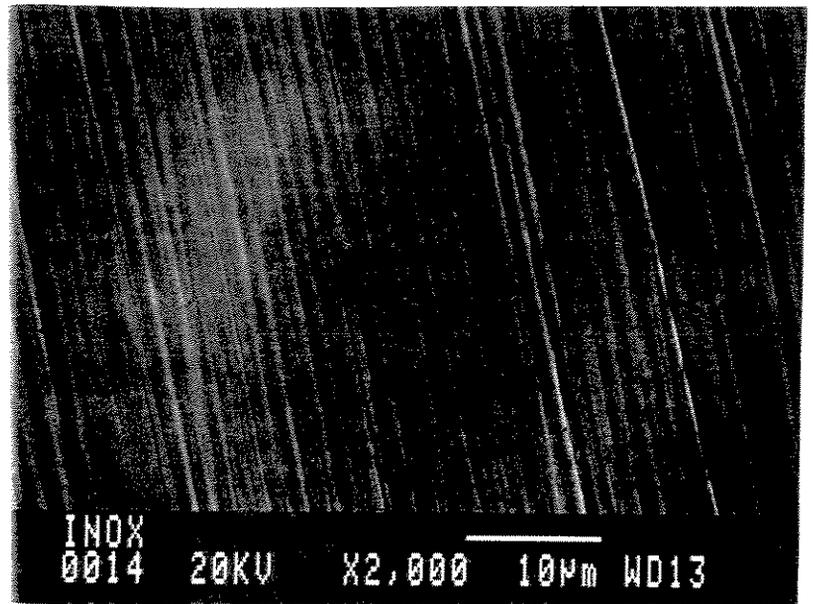


Fig. 15. Difratoograma do inox recoberto com TiN.

Nas Fig 16 e 17, podem ser observados o substrato de aço inox e o recobrimento de TiN por microscopia ótica (MO) realizadas no microscópio Neophot com um aumento de 20 vezes e microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no equipamento JEOL JXA-840A. Podem ser observadas as linhas realizadas no polimento eletrolítico do inox, que foram acompanhadas na deposição de TiN.

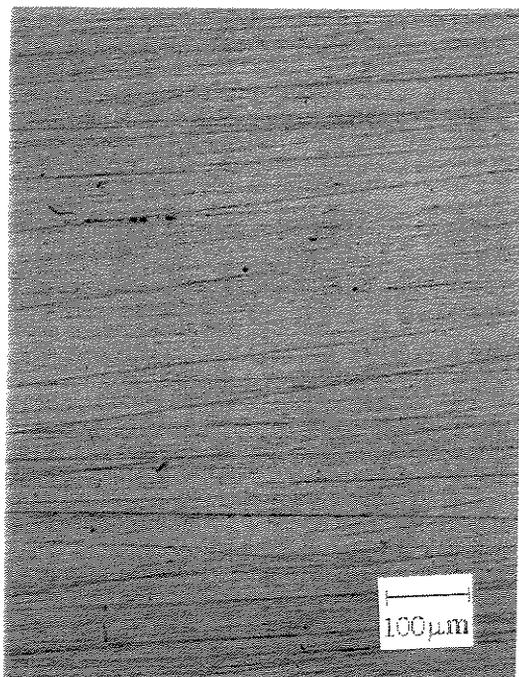


a)

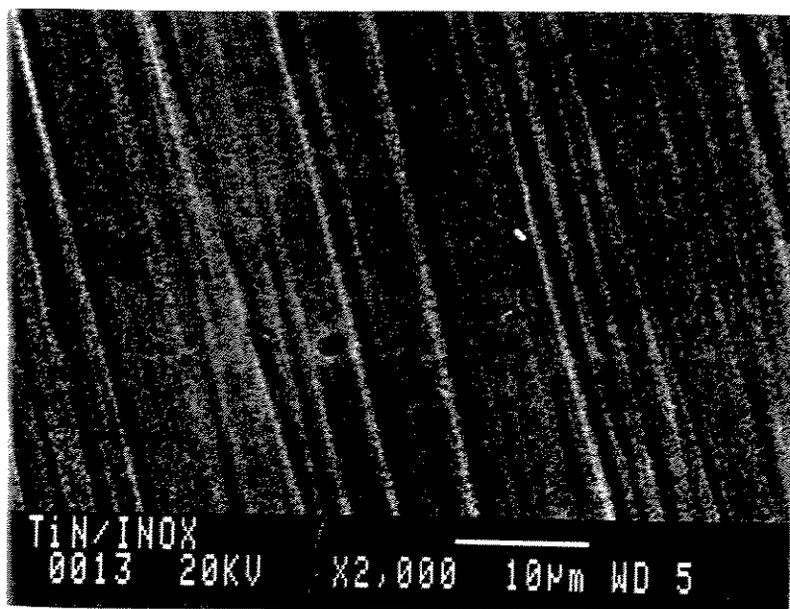


b)

Fig. 16. Substrato de inox observado por: (a) MO e (b) MEV.



a)



b)

Fig. 17. Substrato de inox + TiN observado por: (a) MO e (b) MEV.

Nas Figs 16 e 17, podem ser observados os riscos provocados pelo processo de polimento do aço inox, sendo que os riscos mais finos no inox já não são observados no recobrimento com TiN, apesar deste recobrimento possuir apenas $1\mu\text{m}$. A diferença na coloração das microscopias óticas se dá em função do recobrimento de TiN apresentar uma coloração dourada.

4.2.2. Substrato de alumina

4.2.2.1. Pré-tratamento de substratos de alumina

A fim de se testar a aderência de filmes de diamante em filmes de alumina, foi realizado um estudo de pré-tratamento de substratos de alumina pois sabe-se que a alumina não apresenta boa aderência aos filmes de diamante. A aderência dos filmes de diamante aos seus substratos tão desejada para aplicações óticas e peças resistentes ao desgaste é relacionada à natureza do estiramento das forças de ligação na interface do filme e do substrato. Esta aderência tem dependência direta com vários fatores, como a natureza química e limpeza do substrato, a temperatura de crescimento do filme, a constante de rede, o coeficiente de expansão térmico, a energia de superfície do filme e do substrato, a densidade de nucleação do filme no substrato, a morfologia do substrato^[80-83], e sabe-se que a alumina é um material muito duro e com coeficiente de expansão térmico muito diferente do diamante o que dificulta a aderência entre ambos. A Tabela 4, lista a aderência do diamante em alguns substratos realizada através de ensaios de tração^[84].

Tabela 4. Adesão de filmes de diamante em diversos substratos^[84]

Amostra	espessura de filmes de diamante (μm)	aderência (MPa)
Cobre/epoxi/alumínio		61,43
Diamante/silício ^a	19,0	23,60
Diamante/silício ^b	10,5	21,15
Diamante/alumina ^b	9,0	30,97
Diamante/nitreto de silício ^b /silício	10,0	32,47
Diamante/dióxido de silício ^b /silício	9,0	26,50
Diamante/molibdênio ^b	10,5	aderência muito pobre (menor que a do diamante com epoxi)

a - polido com pasta de diamante

b - polido com partículas de diamante e ultra-som

Para os testes de pré-tratamento, foram utilizados substratos comerciais de alumina. Na preparação do substrato, estes foram todos limpos em etanol e ultra-som por 20 minutos. A identificação da morfologia foi realizada por MO.

Primeiramente, realizou-se o polimento com hexano e pó de diamante por 1 hora em ultra-som. Este processo criou alguns riscos de polimento pelo pó de diamante vibrando sobre a superfície do substrato através de ultra-som, que como se pode verificar nas imagens por MO das Figs. 18 e 19, houve uma pequena alteração na morfologia da superfície da alumina se comparada a ela sem tratamento.

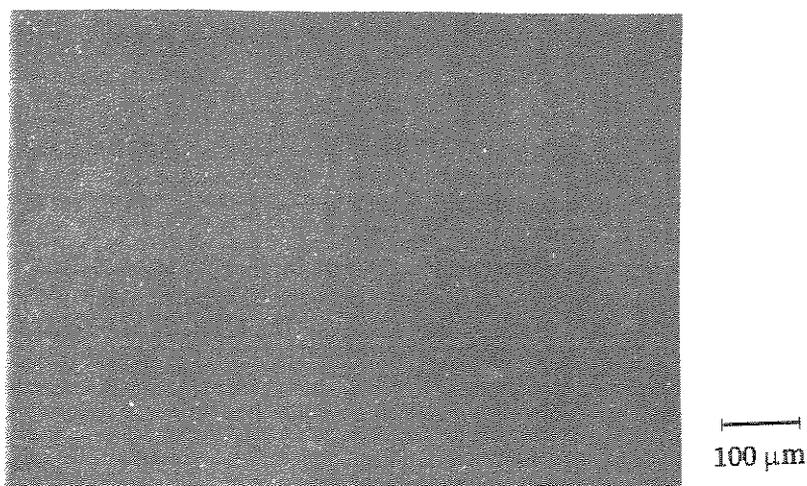


Fig. 18. Substrato de Al_2O_3 sem pré-tratamento.

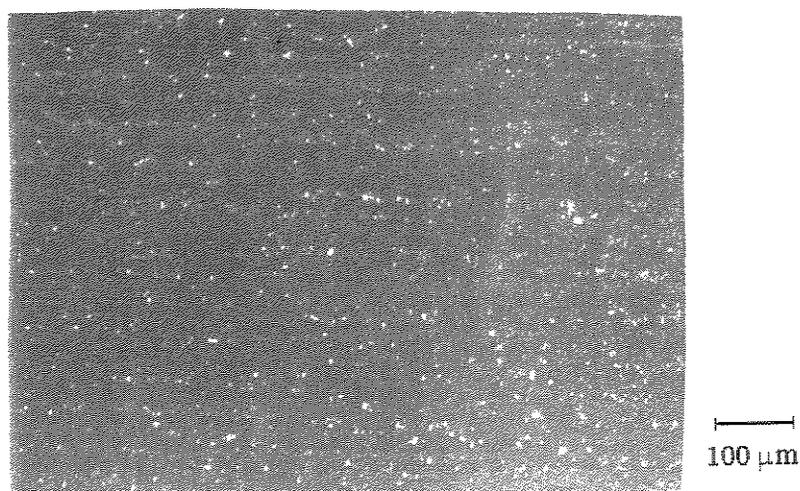


Fig. 19. Al_2O_3 polido com hexano e pó de diamante em ultra-som.

Realizou-se também, o polimento manual com pasta de diamante, sendo que este processo mecânico quase não conseguiu provocar riscos na superfície da alumina, como pode ser observado na MO da Fig. 20.

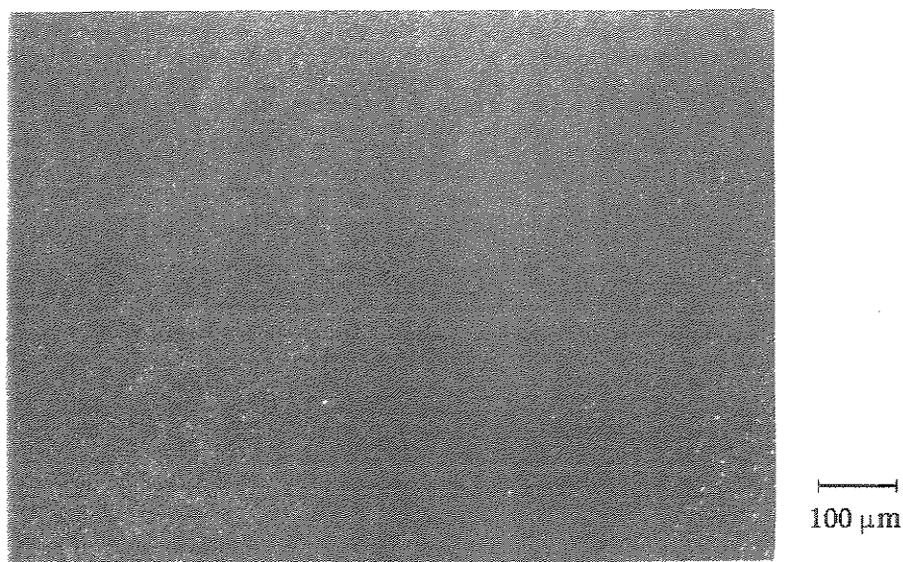


Fig. 20. Al₂O₃ polido com pasta de diamante.

Sabendo-se da necessidade de um pré-tratamento na superfície do substrato que crie sítios de nucleação de defeitos e grãos de diamante incrustados, para a deposição de filmes de diamante, procedeu-se assim, o polimento manual em disco diamantado de #360, processo este que demonstrou ser o mais eficiente na produção de riscos e defeitos na superfície do substrato. Como este processo não fornece grãos de diamante que sirvam de sítios de nucleação, realizou-se também o polimento com pasta de diamante seguido de uma limpeza com acetona e ultra-som por 5 minutos para a retirada do excesso da pasta. A morfologia do superfície pode ser observada na MO da Fig. 21.

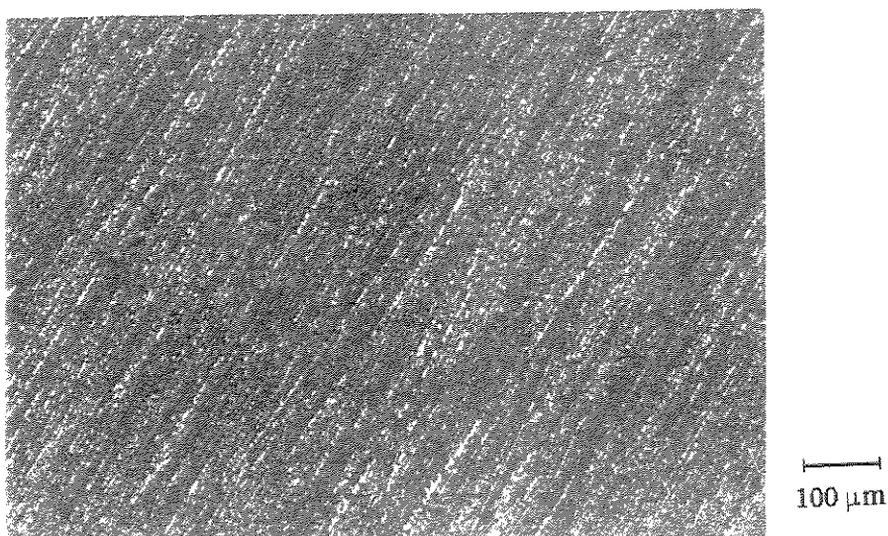


Fig 21. Al₂O₃ polido com disco diamantado.

Pode-se verificar que a utilização do polimento em disco diamantado, provoca a maior rugosidade na superfície do substrato. Com o intuito de se obter um alto grau de rugosidade superficial, uma vez que quanto maior a quantidade de defeitos e imperfeições superficiais, ou seja, quanto maior a superfície livre de deposição, aumenta o grau de aderência física do filme de diamante, utilizou-se também a deposição de Al₂O₃ por aspersão térmica a plasma, pois esta técnica fornece uma superfície altamente rugosa.

4.2.2.2. Deposição de alumina por aspersão térmica a plasma

(A) FUNDAMENTOS

No processo de aspersão térmica, há a formação de um “spray” de partículas fundidas obtida pela fusão em chama ou em plasma de partículas de pó de alumina.

Neste trabalho, utilizou-se o chamado “plasma spray” que compõe um maçarico ou pistola de direcionamento manual, um trocador de calor, a unidade de alimentação do pó e a unidade de controle. Este equipamento foi utilizado mediante a colaboração da Profa. Dra. Cecília A. C. Zavaglia do Depto. de Eng. de Materiais , FEM/UNICAMP. A pistola de plasma contém um anodo cônico e um catodo cilíndrico, ambos refrigerados. Passa-se um pulso de corrente que cria um arco elétrico entre os eletrodos. Fazendo-se passar um gás (argônio) por este espaço, há a ionização dos átomos do gás, sendo os elétrons atraídos para o ânodo e os íons positivos formados, para o cátodo. Ao serem atraídas, tais partículas colidem-se com outros átomos, ionizando-os e desencadeando dessa forma, a geração do plasma. O fluxo de argônio passando pelos eletrodos faz com que o plasma saia do bocal formando uma chama de plasma. O material a ser depositado em forma de pó é arrastado pelo argônio para o interior do plasma onde ele é aquecido, fundido, acelerado e lançado sobre a superfície a ser recoberta, como ilustra a Fig. 22.

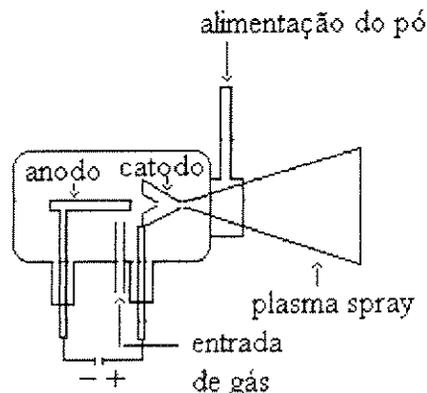


Fig 22. Ilustração esquemática do plasma spray.

Apesar da alta temperatura do plasma atingido, superior a 2.000°C, é difícil fundir as partículas uniforme e completamente, devido ao gradiente de temperatura do plasma. Como o tempo de permanência da partícula no plasma é de cerca de 1 milissegundo, nem todas as partículas passam pela zona de maior temperatura e assim sendo é comum a presença de partículas não fundidas no depósito obtido.

(B) Propriedades dos revestimentos e qualidade da interface

Os revestimentos aspergidos possuem uma estrutura heterogênea que compõe o material de revestimento, óxidos e vazios. Assim sendo, os valores de macrodureza são menores que os dos materiais fundidos. Os materiais aspergidos têm também, maior resistência com relação à compressão se comparada com sua resistência à tração. O revestimento por aspersão térmica é utilizado para aumentar a resistência ao desgaste e ao atrito.

Já a aderência do revestimento ao substrato está relacionada com as interações superficiais da partícula. Os mecanismos de ligação dividem-se em três categorias: mecânica, metalúrgico-química ou física. A aderência é uma combinação destes mecanismos. Uma partícula fundida atingindo uma superfície preparada convenientemente irá aplainar e se conformar à superfície ondulada, ligando-se mecanicamente. Quando ocorre difusão ou ligação metálica, incluindo a formação de compostos intermetálicos e soluções sólidas, a aderência é metalúrgico-química. A aderência da partícula ao substrato por forças de Van der Waals ou ligações de valência secundária é uma ligação física. A ligação coersiva, que é a ligação partícula-partícula, opera nos mesmos princípios que governam a aderência da partícula ao substrato.

(C) O revestimento obtido

Realizou-se a deposição de Al_2O_3 por aspersão térmica a plasma utilizando-se os parâmetros listados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de deposição do Al_2O_3 por plasma spray.

pressão Ar	100 psi
pressão H_2	50 psi
corrente	400 A
tensão	70V
tempo de deposição	5 seg

A alumina foi seca em estufa por 1 hora a 100°C, e foram realizados testes de deposição em substratos de inox, além de substratos de inox com recobrimento de TiN, ambos com superfície polida. A identificação da morfologia foi realizada por MO e MEV. Foram obtidos filmes de 50 (\pm 10) μm de espessura, medidos no micrômetro digital (Mitutoyo), obtendo-se uma camada de alumina não uniforme nem contínua, sendo composta de grãos de cerca de 50 μm , que podem ser observados pelas Figs. 23 e 24.

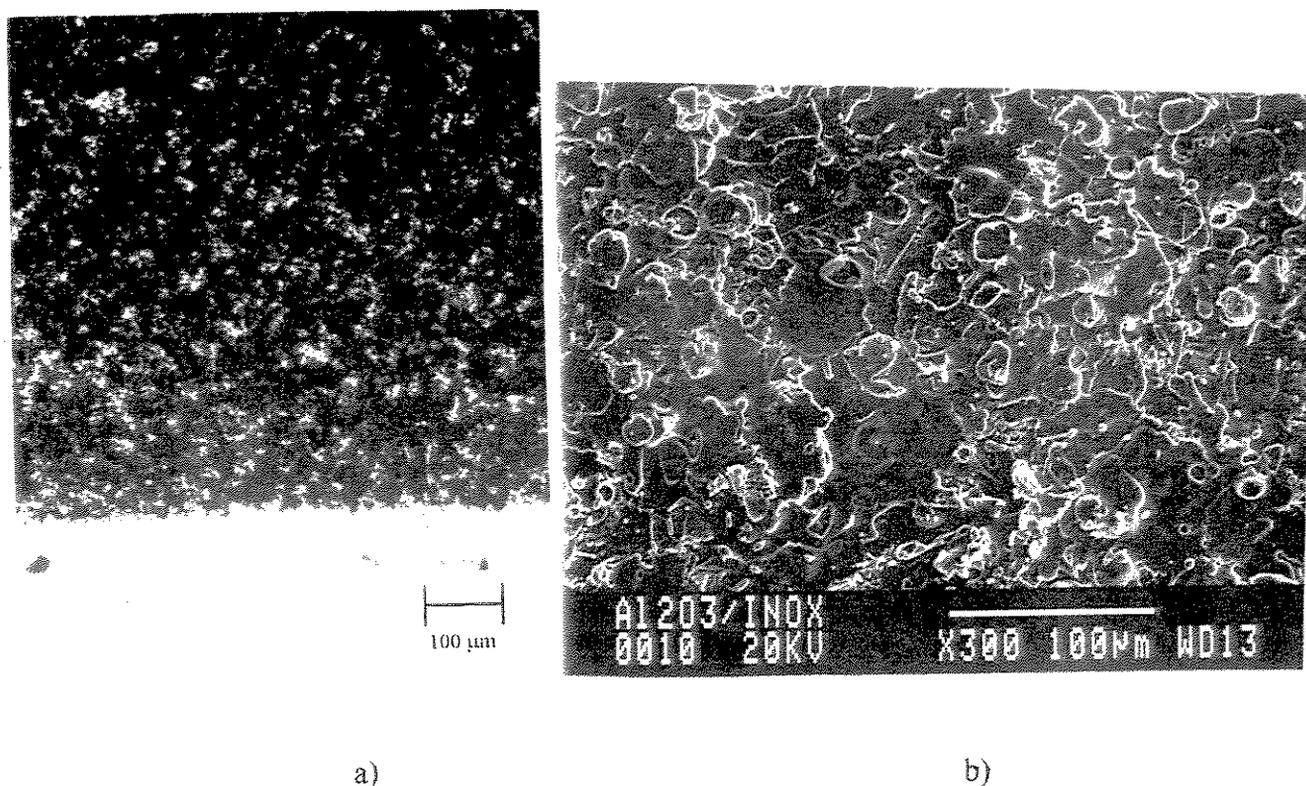
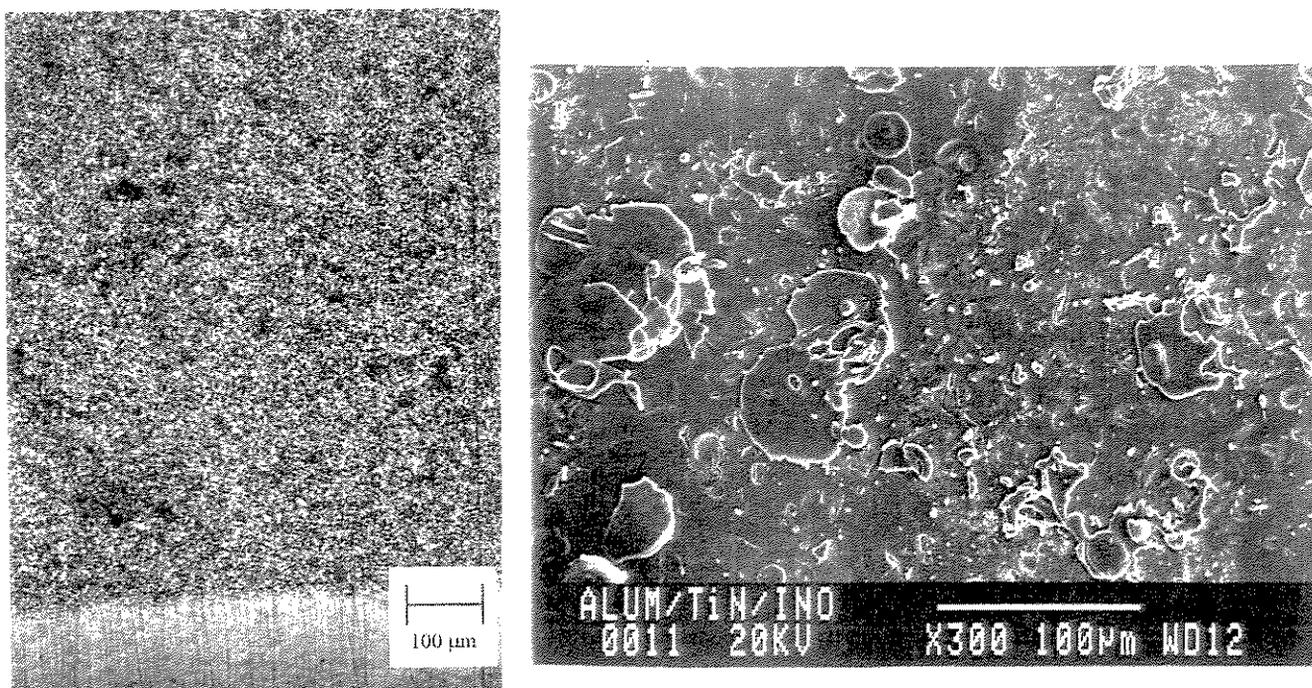


Fig. 23. Al_2O_3 depositado por plasma spray em inox: (a) MO (b) MEV.

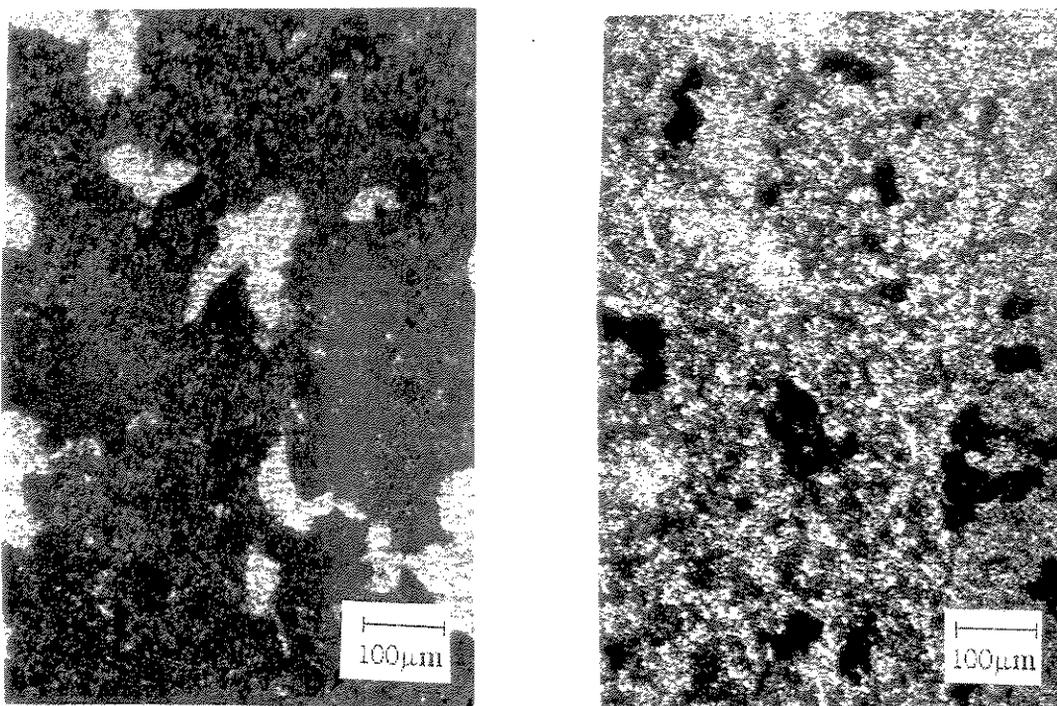


a)

b)

Fig 24. Al_2O_3 depositado por plasma spray em inox + TiN: (a) MO (b) MEV.

Para espessuras maiores, de cerca de 90 μm os filmes não apresentaram aderência, uma vez que houve o despregamento da camada de alumina aspergida. A Fig. 25 ilustra as microscopias óticas das deposições de Al_2O_3 em inox e inox recoberto com TiN com espessuras maiores onde se verifica as falhas no recobrimento das partes onde a camada se presprendeu.



a)

b)

Fig. 25. MO da deposição de Al_2O_3 em espessuras de $90 \mu\text{m}$: (a) em inox (b) em inox + TiN.

Pelas Figs. 25 (a) e 25 (b), observa-se um recobrimento de Al_2O_3 mais uniforme sobre o TiN, apresentando-se grãos maiores na deposição em inox, podendo-se notar regiões de maior uniformidade na deposição em TiN. Nota-se porém que este método, não é adequado para o recobrimento de camadas espessas de Al_2O_3 , uma vez que acaba por ocorrer o desprendimento do revestimento depositado.

Para este tipo de deposição, obtém-se boa aderência entre Al_2O_3 e inox, realizando-se um tratamento superficial do substrato, uma vez que a aderência física promovida é caracterizada pelo entrelaçamento do filme cerâmico com a rugosidade superficial do substrato metálico. A resistência dessa superfície dependerá das propriedades mecânicas dos materiais. Pode-se provocar rugosidade ou porosidade sobre a superfície metálica, para aumentar o entrelaçamento interfacial. Deve-se levar em

conta, no entanto, que freqüentemente a deposição de um filme sobre uma superfície rugosa, leva ao crescimento de um filme poroso, devido ao efeito sombra.

Para a obtenção de uma boa rugosidade superficial, utilizou-se pó de alumina como material abrasivo. Com o aumento da rugosidade superficial do substrato, podem ser favorecidos tanto o efeito de aderência mecânica, pelo aumento do número de pontos que sirvam de ancoragem ao revestimento, como os fenômenos de natureza química de aderência, baseados no aumento de área específica para a interação entre os materiais envolvidos. A Fig. 26 (a) apresenta a MO do revestimento obtido e a Fig. 26 (b), a MO da interface entre o revestimento e o substrato.

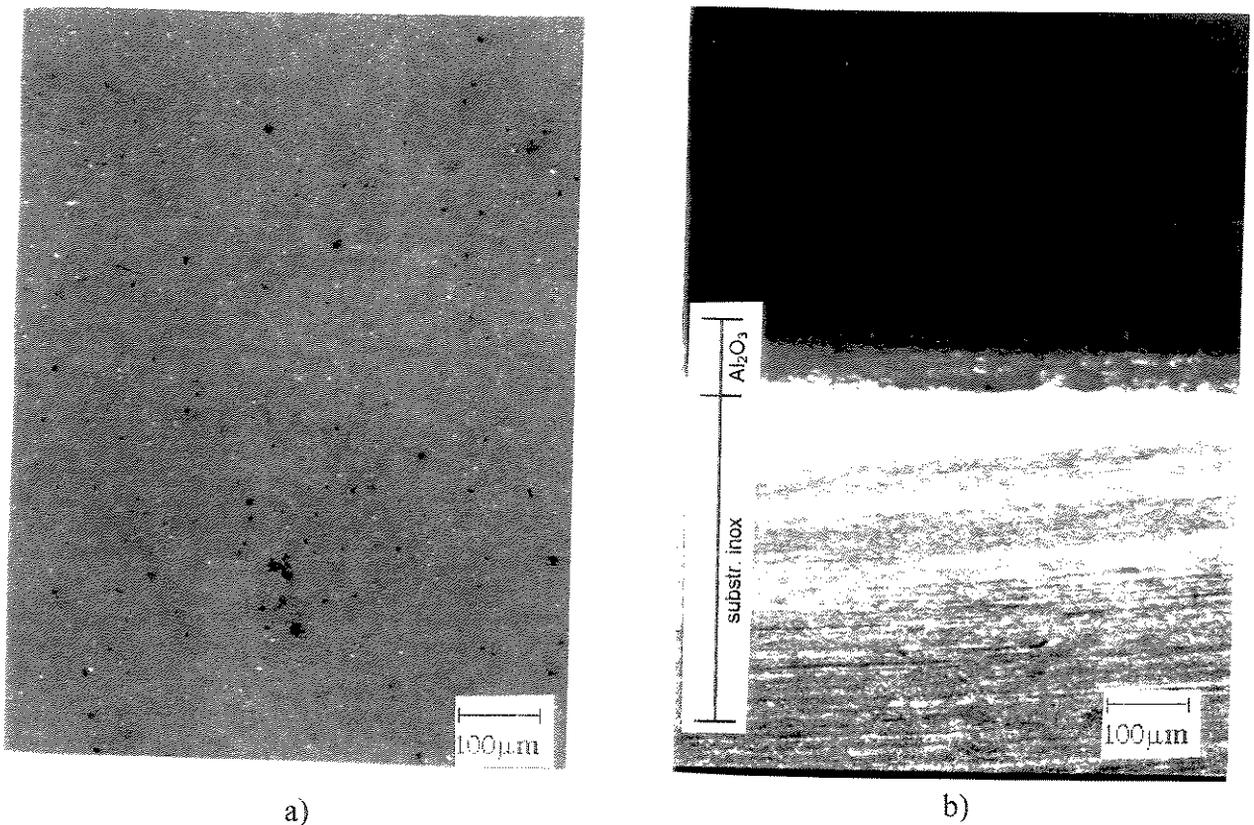


Fig. 26. Al₂O₃ depositado por plasma spray em inox jateado:
(a) vista superior (b) vista lateral.

Verifica-se pela imagem em MO da Fig 26 (a), que obteve-se um revestimento bem uniforme, de alta rugosidade e porosidade. Na visualização da interface entre o inox e a alumina, pode-se observar uma boa interação entre as

superfícies. Neste processo de deposição, realizando-se o jateamento da superfície, são produzidos revestimentos que preenchem os contornos criados na superfície a ser recoberta, conforme ilustra a Fig. 27, a seguir:

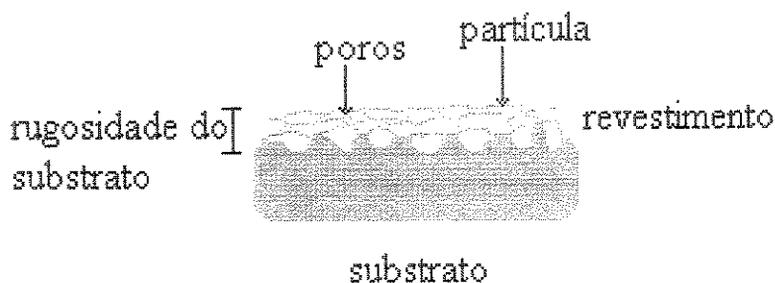


Fig. 27. Microestrutura da camada depositada por plasma spray.

A Fig. 28 apresenta a imagem por MEV do revestimento obtido por deposição em plasma spray.

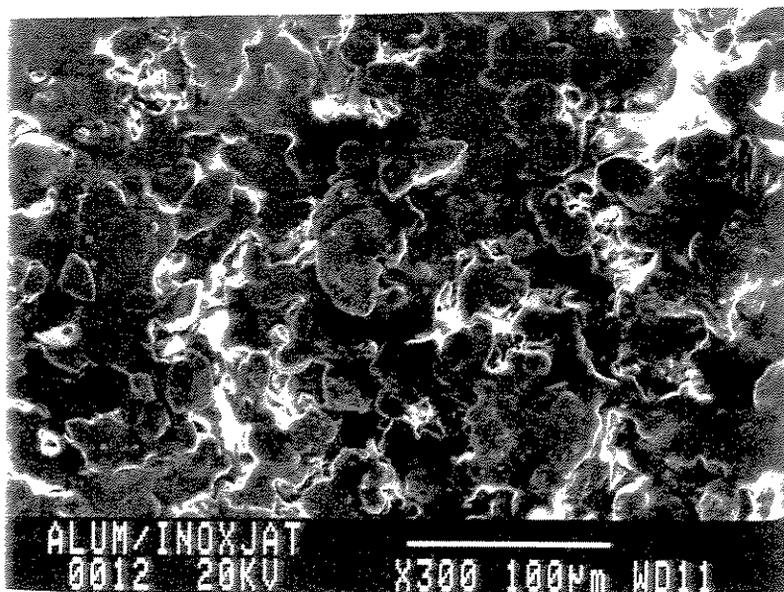


Fig. 28. MEV do Al_2O_3 depositado por plasma spray em inox jateado.

Através dos dados obtidos, verificou-se que a deposição de alumina por plasma spray nos fornece um revestimento fisicamente bem aderido em superfícies pré-tratadas de forma a se obter uma rugosidade superficial, não sendo adequado para este método, o uso do filme de TiN como intermediário.

4.3. Metodologia das deposições de diamante

4.3.1. Deposição oxi-acetilênica

Para a realização das deposições, os substratos necessitam de um pré-tratamento para a criação de sítios de nucleação dos grãos de diamante. Para tanto, os substratos de silício utilizados foram polidos com pasta de diamante. Os substratos de WC, além do polimento com pó de diamante, foram submetidos a um tratamento de um ataque químico em sua superfície, para a eliminação do cobalto, que atua como ligante, mas que impede a formação de diamante. O ataque químico é realizado em solução de HNO_3 1:1 por 30 min em ultra-som. A limpeza dos substratos em geral, é realizada com acetona por 30 minutos em ultra-som. Em seguida, o substrato é colocado em uma mistura de pó de diamante e hexano em ultra som por 1 hora.

No processo de deposição oxi-acetilênica, o substrato de silício é fixado ao porta substrato com cola prata para evitar seu deslocamento. Já os substratos de WC não necessitam ser fixados por serem mais pesados. O maçarico é posicionado sobre o substrato, somente após já estar aceso e nas condições ideais do fluxo e razão da mistura de gases para a deposição de diamante. É necessária a refrigeração do bico do maçarico com água por se tratar de uma chama de alto poder calorífico e conseqüentemente eleva a temperatura do bico a ponto de ocasionar a contaminação do diamante pelos elementos metálicos, evaporados. A refrigeração do porta substrato objetiva o controle da temperatura de deposição, que é monitorada por um pirômetro ótico.

No término da deposição, o maçarico é retirado de cima do substrato, e então desligado. Por não se dispor de um sistema de resfriamento controlado do substrato, ocorreram vários casos em que o brusco resfriamento causou o desprendimento dos filmes de diamante, principalmente nas deposições sobre silício.

4.3.2. Deposição por filamento quente

Nas deposições realizadas no reator construído, observou-se a necessidade de refrigeração apenas dos passantes elétricos, tendo sido conectados os sistemas de entrada e saída de água circulante nos pinos dos passantes elétricos através de tubulação de cobre, resolvendo-se assim, problemas de super-aquecimento da base da câmara que resultava em uma deformação dos anéis de vedação, impedindo dessa forma, a manutenção do vácuo no sistema.

Iniciando-se o processo de deposição, primeiramente o sistema é evacuado em níveis de 10^{-1} Torr para a eliminação de vapor d'água e oxigênio. Em seguida inicia-se a injeção de fluxo de H_2 por 10 min para a garantia de uma atmosfera livre de oxigênio, seguindo-se então, lentamente ao fornecimento de energia através do filamento. Somente depois de atingida a temperatura desejada, monitorada por um pirômetro ótico, inicia-se a introdução de CH_4 ou vapor de etanol.

No procedimento para desligar o equipamento, primeiro fecha-se a entrada da fonte de carbono e deixa-se em fluxo de H_2 por 10 min. Inicia-se então, a descida da corrente, também lentamente para se prolongar a vida útil do filamento, e finalmente, fecha-se a entrada de H_2 .

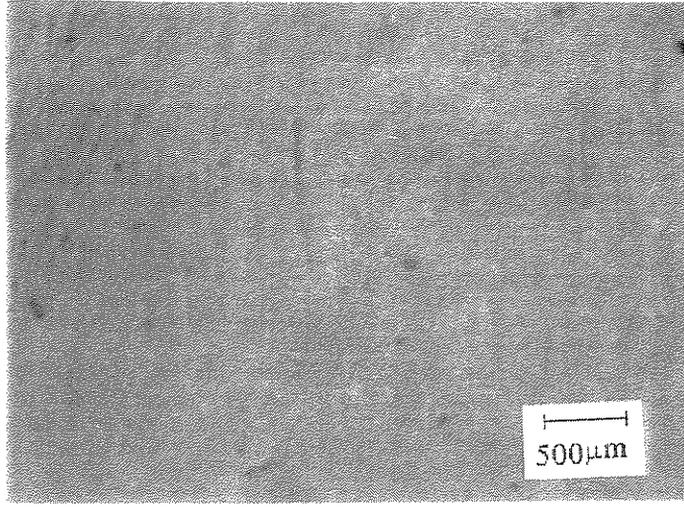
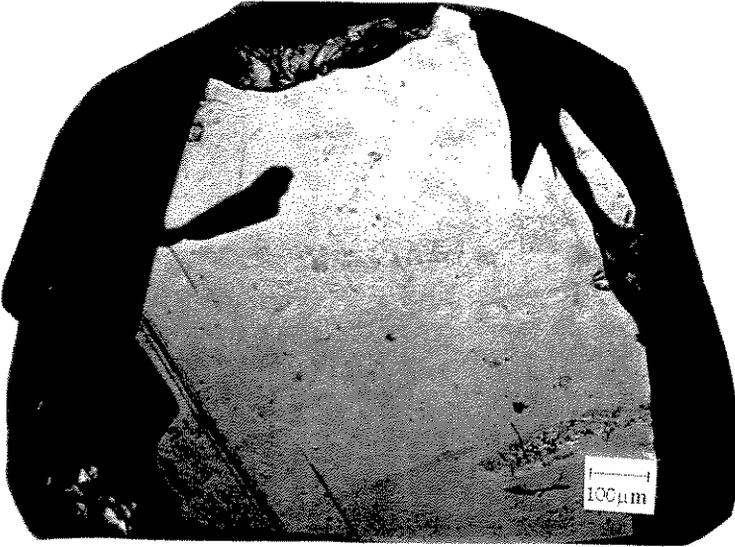
4.3.3. Deposição por plasma de microondas

O crescimento dos filmes de diamante monocristalino foi realizado no National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM), Japão, e coordenado pelo Dr. Mutsukazu Kamo. A técnica utilizada foi a deposição química a vapor por plasma de microondas, com uma mistura gasosa de hidrogênio e metano, conforme condições descritas na Tabela 6.

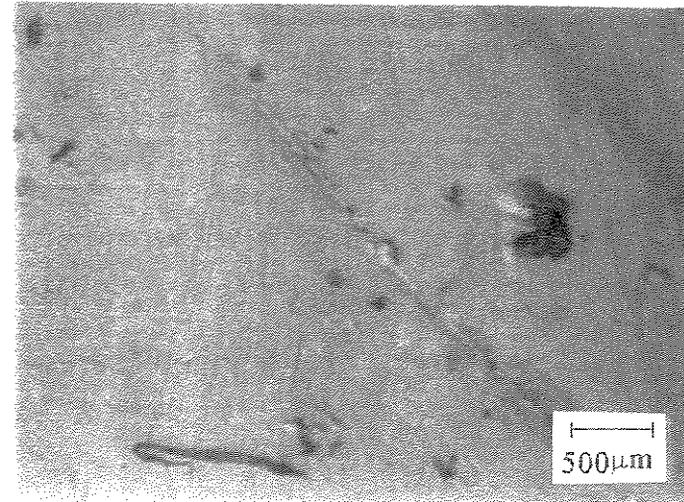
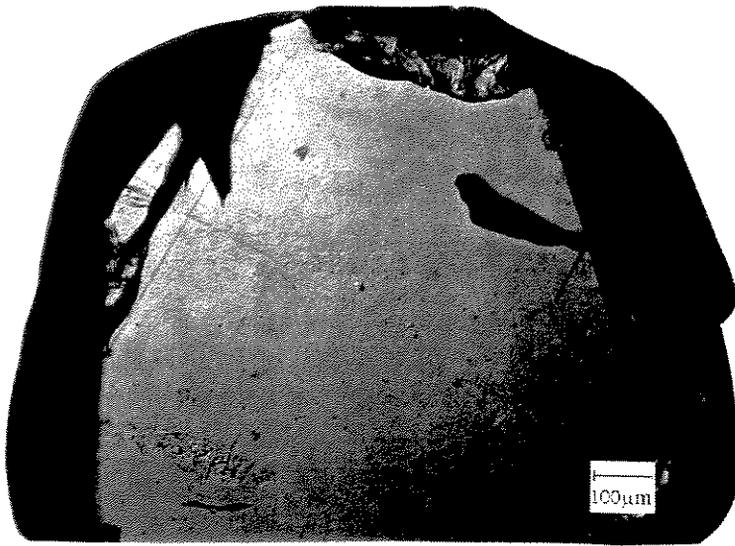
Tabela 6 . Condições de crescimento dos filmes de diamante sobre substrato de diamante monocristalino

Amostra	Conc. Metano [%]	Temp. substrato [°C]	Tempo de crescimento [h]	Espessura [μm]
1	0,25	950	4	2
2	0,50	950	2	5
3	0,33	880	48	20

As fotografias ópticas das Figs. 29, 30 e 31 apresentam respectivamente, as três amostras com ampliações de 14 e 80 vezes. Na amostra DM-1, podemos verificar que trata-se de um substrato com imperfeições notando-se a presença de muitas inclusões. Na amostra DM-2, nota-se uma superfície com ranhuras marcadas provavelmente durante o processo de corte e a amostra DM-3 apresenta trincas no filme de diamante depositado ao longo dos planos de clivagem, devido à tensão existente na interface entre filme e substrato, causada pela presença de impurezas e imperfeições na rede cristalina.

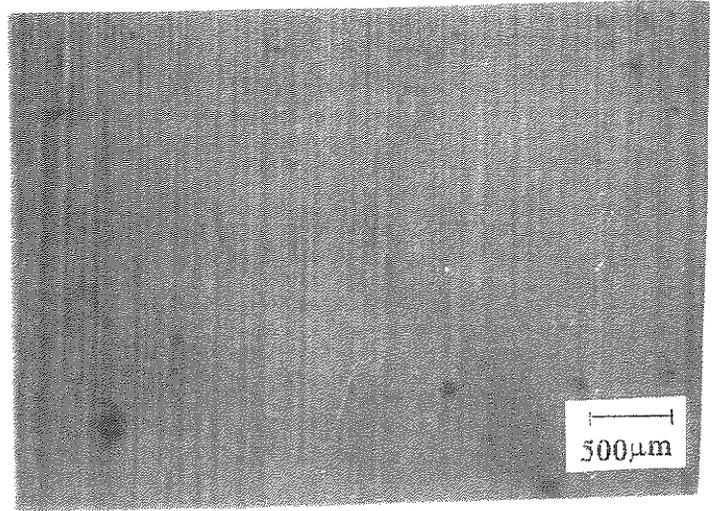
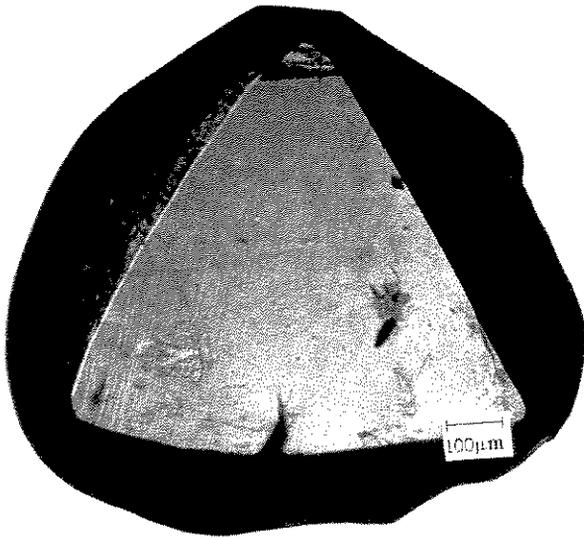


a)

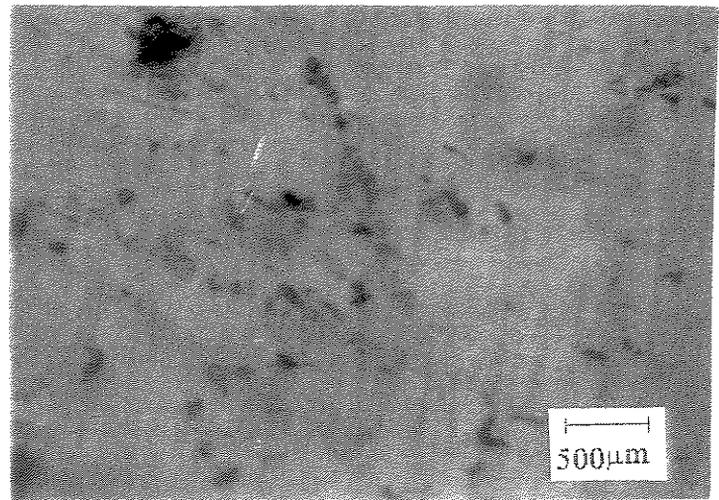
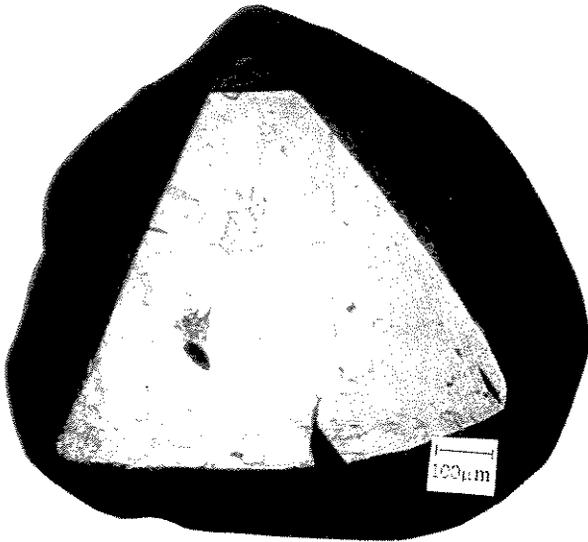


b)

Fig. 29. Microscopia ótica da amostra DM-1: (a) filme (b) substrato.

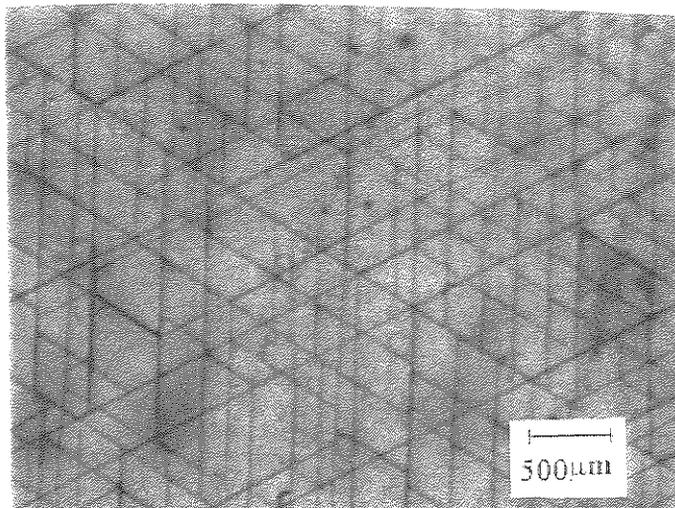
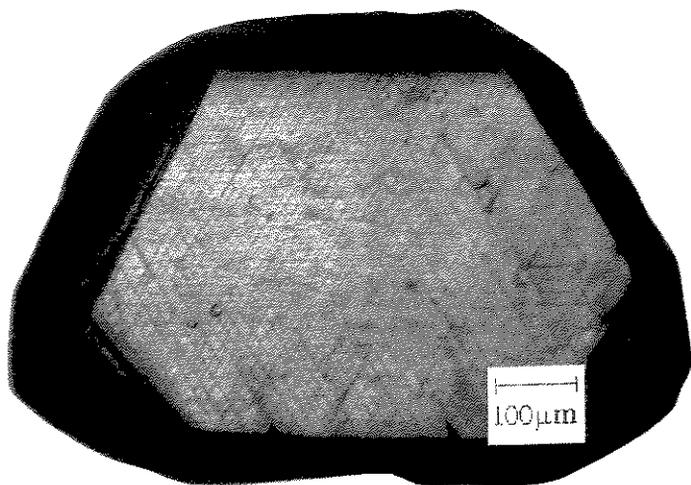


a)

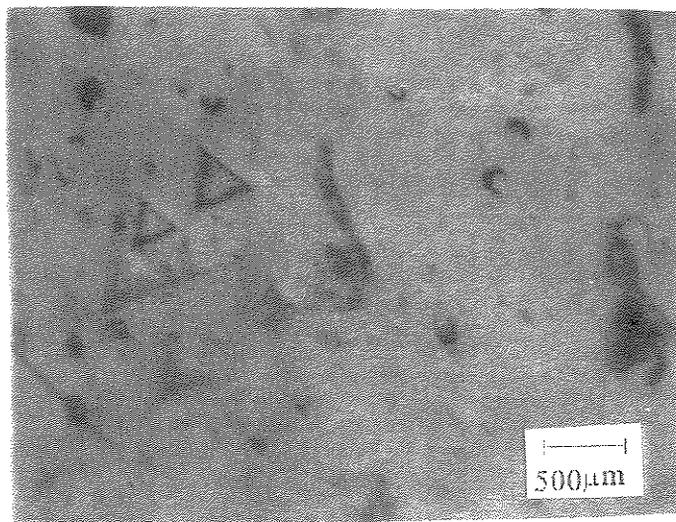
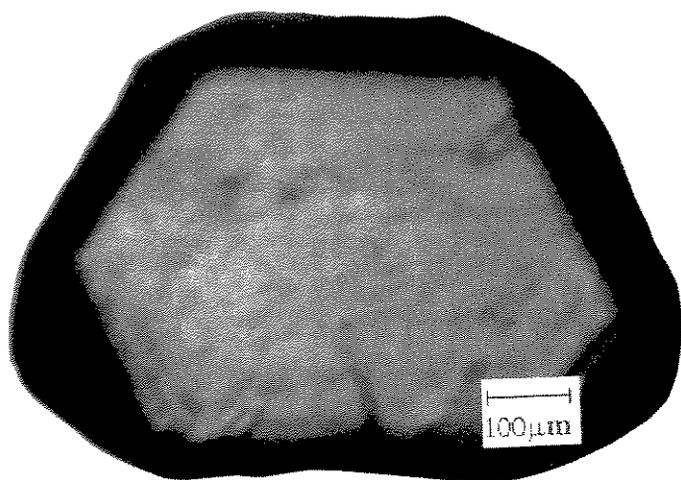


b)

Fig. 30. Microscopia ótica da amostra DM-2: (a) filme (b) substrato.



a)



b)

Fig. 31. Microscopia ótica da amostra DM-3: (a) filme (b) substrato.

4.4. Metodologia dos métodos de caracterização

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através deste processo de análise, é possível a análise morfológica do material com alta resolução, sendo que o princípio básico de funcionamento é a detecção dos elétrons secundários emitidos pela amostra que é atingida por um feixe de elétrons. Os elétrons secundários emitidos, então, são atraídos por uma grade polarizada positivamente em relação à amostra, atingindo um cintilador que emite luz. O cintilador é acoplado a uma fotomultiplicadora e então, o sinal é amplificado e modulado de forma a produzir a imagem na tela. A Fig. 32 ilustra os componentes básicos do equipamento.

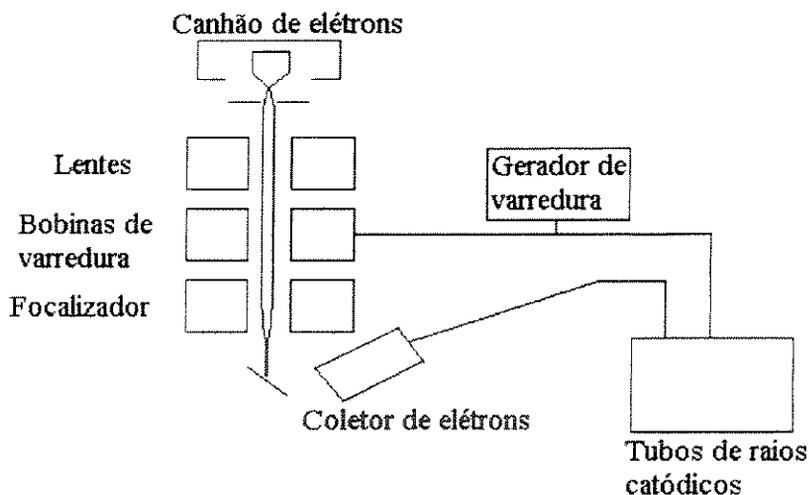


Fig. 32. Ilustração esquemática dos componentes do MEV.

4.4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite a análise das formas cristalinas e também amorfa de um dado material, e sendo portanto, muito útil para a análise de filmes de diamante, por existirem filmes compostos de diferentes formas, cristalinas e amorfa do carbono. Este método de análise baseia-se na radiação inelasticamente espalhada pela matéria ou seja, com variação no comprimento de onda incidente sobre o material. A radiação espalhada possui componentes conhecidos como Stokes e anti-Stokes, dependendo se o comprimento de onda espalhado é maior ou menor que o incidido como ilustrado na Fig. 33.

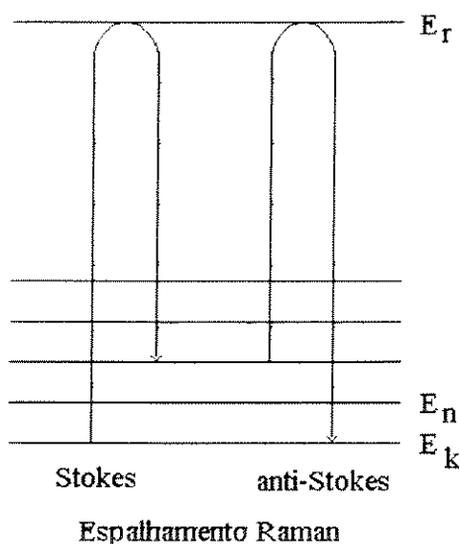


Fig. 33. Diagrama das transições quânticas ocorridas no processo de espalhamento inelástico Raman

Este fenômeno envolve portanto, três níveis de energia, sendo que a banda de espalhamento Raman é característica do parâmetro de rede e das regras de seleção dos átomos na rede cristalina.

4.4.3. Caracterização e medidas de tensão por difratometria de raios-X

4.4.3.1. A difração de raios X

Os raios-X são gerados quando elétrons de alta energia colidem com um alvo metálico, havendo excitação dos elétrons dos níveis mais energéticos. O feixe de raios-X fornece um espectro que consiste de:

1. uma banda de radiação contínua ou radiação branca, e
2. a radiação característica formada por linhas características intensas, por exemplo, K_{α} e K_{β} . A linha K_{α} é composta por dois componentes: $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, separados por um intervalo de comprimento de onda muito próximos.

A linha K_{α} , que é a mais intensa, normalmente é utilizada em difração de raios-X, e a linha K_{β} pode ser minimizada usando filtros de absorção (p. ex., para a radiação CuK_{α} , utiliza-se o filtro de Ni). A forma mais efetiva, caso não se utilize um monocromador, é a combinação do filtro de absorção com a seleção da altura de pulso (PHA) no sistema de detecção eletrônico dos fótons de raios-X.

Os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos da amostra e a superposição das ondas espalhadas pelos átomos individuais resulta na difração, sendo que a intensidade em qualquer direção depende das ondas individuais estarem em fase ou não.

Um cristal pode ser descrito em três dimensões (x,y,z), cujos parâmetros podem ou não ter o mesmo comprimento ou ângulo entre eles, dependendo da simetria do cristal. Os eixos formam a base do sistema de coordenadas no qual o cristal pode ser descrito. Uma importante propriedade dos cristais é que para qualquer estrutura, seus eixos podem ser escolhidos de forma que todas as faces do cristal sejam descritas por equações na forma:

$$hx + ky + lz = \text{constante positiva,}$$

onde x, y e z são coordenadas de qualquer ponto da face do cristal e h, k, l , são inteiros (positivos, negativos ou zero). Estes índices h, k, l , são conhecidos como índices de Miller e definem os planos cristalográficos do cristal.

Desde que o retículo cristalino é constituído de uma repetição regular da unidade estrutural (a cela unitária), admite-se que a estrutura cristalina é periódica nas três dimensões. A periodicidade da estrutura cristalina pode ser representada por um ponto reticular em três dimensões. Este arranjo de pontos é invariável para qualquer translação sofrida pelo cristal.

No feixe de raios-X, a difração de um retículo cristalino ocorre pelo mesmo princípio da difração na regra das redes. Quando uma onda plana atinge um centro de espalhamento, este centro irradia uma onda esférica. Se as ondas esféricas de diferentes centros de espalhamento estão em fase, há um aumento na amplitude da onda, em uma interferência construtiva. Inversamente, se as ondas não estão em fase, elas se cancelam, em uma interferência destrutiva.

Se existem muitos centros de espalhamento, é possível que eles sejam arranjados de certa forma que as ondas esféricas individuais se combinem em uma certa região, a uma dada distância para formar uma onda, cuja amplitude representa as amplitudes das ondas esféricas individuais que estejam à mesma distância. Dessa forma, não há a preocupação com a reflexão de cada átomo individualmente, mas sim, com um plano cristalográfico.

Entretanto, para que haja um máximo na amplitude, não basta que o comprimento de todos os caminhos sejam iguais, mas também, aqueles que não são iguais, devem diferir por um comprimento de onda ($n\lambda$), e a geometria da difração de raios X num cristal é dada da seguinte forma:

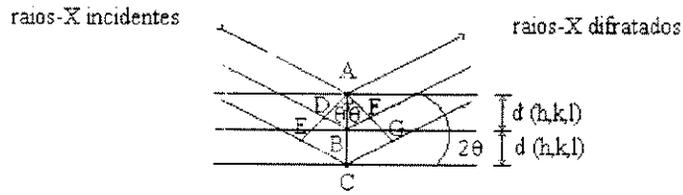


Fig. 34. Geometria de difração de raios-X.

Um estreito feixe da radiação alcança a superfície do cristal a um ângulo θ . Os átomos localizados nos pontos A, B, C, atuam como centros de espalhamento. Quando $\overline{DB} + \overline{BF} = n\lambda$, sendo que n é um número inteiro, a radiação espalhada estará em fase sobre a linha \overline{AFG} . Então, o cristal reflete a radiação X, e a geometria mostra que:

$$\overline{DB} = \overline{BF} = d \sin \theta$$

Portanto, a condição de interferência construtiva é dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (\text{eq. 7})$$

sendo,

n = ordem de difração

d_{hkl} = distância interplanar dos planos hkl

θ = ângulo que o raio incidente e difratado fazem com os planos de reflexão.

A equação 7 é chamada equação de Bragg e θ é o ângulo de Bragg. Esta equação impõe a condição necessária para a reflexão de raios-X em um comprimento de onda λ , a partir de uma série de planos cristalográficos com espaçamento interplanar d .

4.4.3.2. O equipamento D-MAX 2200 utilizado

Neste trabalho, utilizou-se o equipamento D-MAX 2200 SERIES e o RIGAKU GEIGERTLEX CN 2013 da Rigaku International Corporation, para a obtenção dos difratogramas, através dos quais realizou-se as medidas de tensão residual intrínseca e térmica.

O feixe de raios-X emitido do tubo de raios-X com alvo de cobre, irradia a amostra posicionada no centro de um goniômetro de alta precisão (D-MAX 2000H), com as seguintes especificações:

1. ajuste automático,
2. posicionamento de ângulo inicial de varredura de 6° ,
3. arranjo da construção que satisfaz a condição do método de Bragg-Brentano. O detetor e a amostra efetuam movimentos de rotação à uma razão de velocidade de 2:1. Há a possibilidade também de se movimentar o detetor ou a amostra independentemente, conforme as necessidades,
4. uma função de varredura rápida que permite ajustar o goniômetro no ângulo desejado
5. o eixo θ (eixo sobre o qual é montado o porta amostra) projetado para suportar um peso de cerca de 40 kg,
6. a distância do feixe ao eixo θ é de 90 mm, mas é possível selecionar-se a distância de 80 a 120 mm.

As especificações básicas do goniômetro são as seguintes:

1. raio do goniômetro: 185 mm
2. modo de varredura: $\theta/2\theta$
3. faixa de medida 2θ : -60 a 158°
4. precisão: $1/1000^\circ$
5. sistema de fendas: ângulo de saída da fenda “soller” de 5° , com substituição automática das fendas DS ($1/2^\circ$, 1° , 0,05 mm), RS (0,15, 0,3 e 0,6 mm) e SS ($1/2^\circ$, 1° , 2°)
6. velocidade de posicionamento: $\theta/2\theta$: 0,002 a $100^\circ/\text{min}$

7. largura do passo de varredura: $\theta/2\theta : 0,002$ a $90^\circ/\text{min}$

Com respeito ao princípio de funcionamento do goniômetro, a condição geométrica de foco está ilustrada na Fig. 35 .

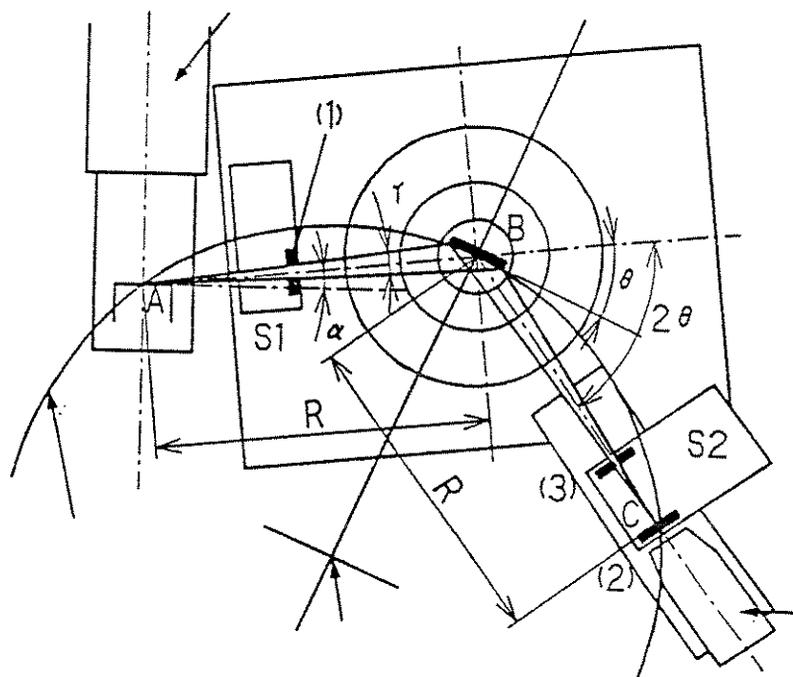


Fig. 35. Geometria de funcionamento do goniômetro.

onde:

A : foco dos raios-X

B : centro do goniômetro

C : centro da fenda “receiving”

(1) : fenda DS

(2) : fenda RS

(3) : fenda SS

S1 : suporte da fenda DS

S2 : suporte da fenda RS

R : raio do goniômetro (185 mm)

α : raio médio da radiação

γ : ângulo de divergência horizontal

θ : ângulo de Bragg

O círculo de foco é o círculo contido no plano onde se encontram os ângulos do eixo de rotação do goniômetro (localizado no centro da amostra). Seu perímetro contém o foco alvo no eixo A, o goniômetro no eixo B e da fenda “receiving” no eixo C, sendo que o goniômetro tem que satisfazer as seguintes condições:

1. o eixo A do foco, o eixo B do goniômetro e o eixo C da fenda “receiving” tem que estar paralelos,
2. a projeção da superfície da amostra no círculo de foco deve possuir uma linha tangente ao círculo de foco. Esta condição pode ser satisfeita sem ser levado em conta o posicionamento do detetor,
3. o centro da superfície da amostra deve estar no eixo de rotação do goniômetro,
4. tanto a distância entre o centro da superfície da amostra e o eixo A do foco como a distância entre o centro da superfície da amostra e o eixo C da fenda “receiving” devem ser a mesma,
5. e finalmente, tanto o centro do foco de raios X, como o da superfície da amostra e da fenda “receiving” devem se encontrar no plano dos ângulos do eixo de rotação do goniômetro.

Este equipamento possui uma interface computadorizada permitindo o total controle dos parâmetros de operação, coleta e -armazenamento de dados, além de diversos tipos análise e tratamento de dados tais como:

1. alinhamento automático
2. controle automático do movimento do goniômetro
3. controle automático de aquisição de dados
4. procura de picos
5. correção da intensidade de pico
6. separação das linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$
7. permite traçar vários espectros ao mesmo tempo
8. realiza a subtração do “background”
9. e possibilita a conversão dos dados binários para o sistema ASCII.

4.4.3.3. Topografia de Difração de raios-X

O estudo da tensão intrínseca em filmes de diamante crescidos epitaxialmente sobre substrato de diamante natural monocristalino foi realizado utilizando-se o sistema topográfico e goniométrico de raios-X.

Em topografia de raios-X são obtidas imagens de difração que possuem uma correspondência espacial com o cristal da amostra. O princípio da formação de imagem está ilustrado na Fig. 36.

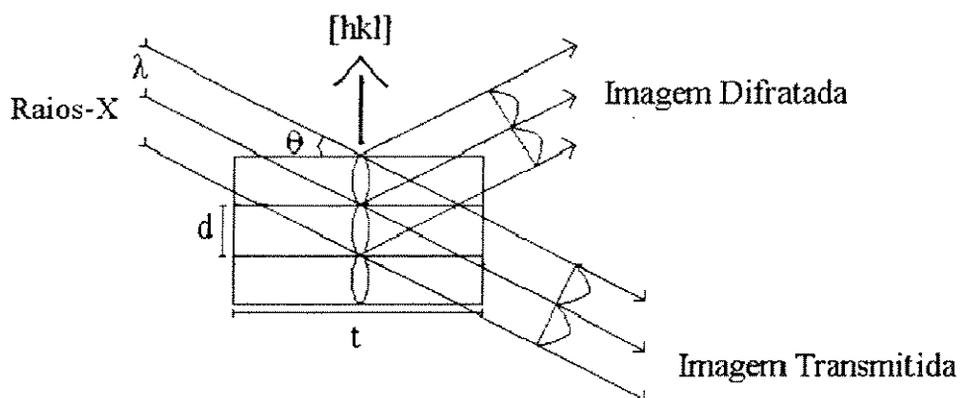


Fig. 36. Princípio de formação de imagem em topografia de raios-X.

A topografia de raios-X é uma técnica que permite a caracterização estrutural das imperfeições cristalinas, obtendo-se informações espaciais dos defeitos da rede no interior do cristal a partir da imagem do contraste de intensidade.^[85]

Através do método da goniometria de raios-X obtém-se a medida da intensidade e da posição da difração de Laue-Bragg em função do ângulo de difração. A representação esquemática do sistema topográfico/goniométrico de dupla reflexão está ilustrado na Fig. 37.

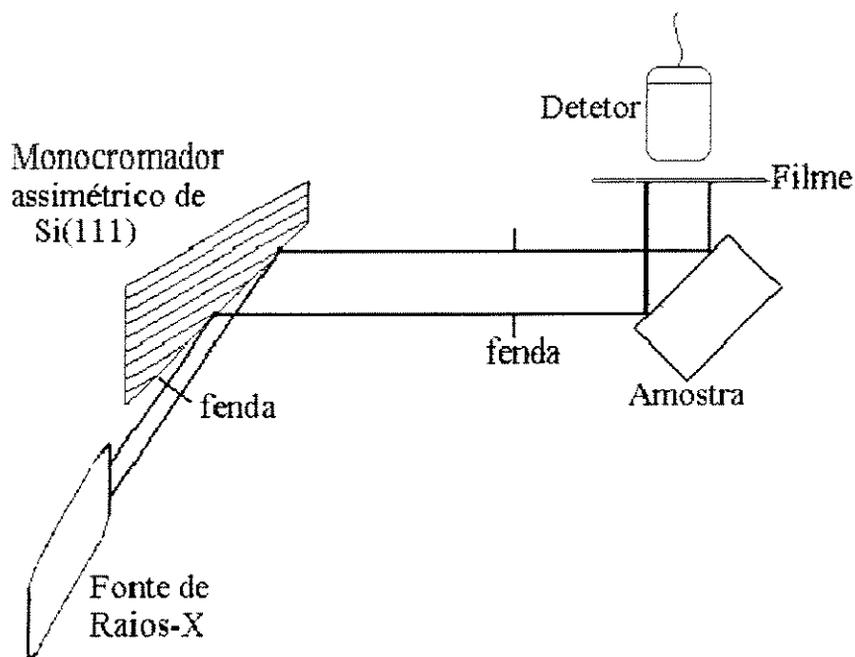


Fig. 37. Representação esquemática do sistema topográfico de dupla reflexão^[100].

A largura efetiva do foco dos raios-X proveniente de um tubo convencional de cobre incide no monocromador assimétrico de silício. O feixe difratado pelo monocromador torna-se altamente paralelo na horizontal e com uma largura de banda do feixe muito maior (proporcional ao fator de assimetria do monocromador). Tal feixe incide então, na amostra que é alinhada em posição de difração, e a imagem é obtida em um filme de alta resolução, sendo que no caso, utilizou-se o filme para raios-X Fuji 80. As reproduções das imagens topográficas, foram obtidas diretamente do filme para raios-X, portanto, nas topografias observamos o contraste reverso, ou seja, as regiões claras correspondem às regiões que difratam e as regiões escuras correspondem às regiões que não difratam.

Para a execução deste estudo, primeiramente se fez necessário o alinhamento da amostra no arranjo topográfico, de forma que a mesma se encontrasse em condição de difração de Bragg. Uma vez obtido este alinhamento realizou-se a medida do “rocking curve” do plano (111) dos dois lados da amostra. O lado da amostra no qual foi depositado o filme de diamante, chamaremos de lado do filme, e o lado oposto chamamos de lado do substrato. Através do “rocking curve” de cada amostra

foram definidas as posições angulares nas quais foram obtidas as imagens topográficas que foram obtidas posicionando-se o filme fotosensível tanto na posição perpendicular ao feixe difratado como também na posição paralela à amostra, conforme ilustrado nas Figs. 38 (a) e 38 (b), respectivamente. Esta duas formas de posicionamento dos filmes foram utilizadas com a finalidade de se visualizar um maior contraste das imagens.

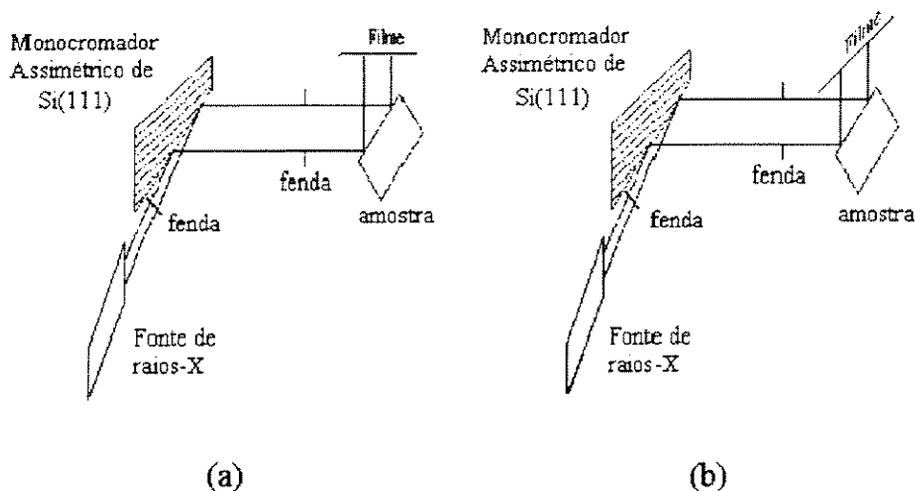


Fig. 38. Obtenção de imagem topográfica na posição: (a) perpendicular ao feixe difratado e (b) paralela aos planos difratantes.

O ideal é que sejam utilizados dois cristais com distâncias interplanares iguais, mas pelo motivo de não possuímos um cristal de diamante monocristalino para ser utilizado como primeiro cristal (arranjo paralelo), optou-se pela utilização de um monocromador assimétrico de silício monocristalino que de acordo com o plano cristalino utilizado, pode-se obter um arranjo não-paralelo ou quase-paralelo. O chamado arranjo não-paralelo foi obtido utilizando-se o plano (111) do silício que possui distância interplanar de $3,134 \text{ \AA}$, sendo a distância interplanar do diamante (111) de $2,059 \text{ \AA}$. O chamado arranjo quase-paralelo foi obtido utilizando-se o plano (220) do silício pois uma vez que este plano possui distância interplanar de $1,920 \text{ \AA}$, há uma diferença entre as distâncias do silício (220) e do diamante (111) de apenas $7,2\%$, o que implica em maior sensibilidade na obtenção de imagens topográficas para a observação de micro-tensões

na rede cristalina^[10]. As amostras DM-1 e DM-2 foram analisadas com arranjo não-paralelo e a amostra DM-3 foi analisada utilizando-se o arranjo quase-paralelo.

Para o posicionamento (alinhamento) da amostra no sistema topográfico, é necessário saber se os planos cristalinos da amostra estão ou não paralelos em relação à sua superfície uma vez que o alinhamento é realizado tomando-se a superfície da amostra como referência. Para tanto, foi utilizado o método de “back-Laue” que fornece informações a respeito da inclinação do plano cristalino das amostras em relação à superfície. Neste método incide-se um feixe de raios-X com radiação branca ou espectro contínuo na amostra, ocorrendo assim a difração nos planos cristalográficos conforme esquema da Fig. 39.

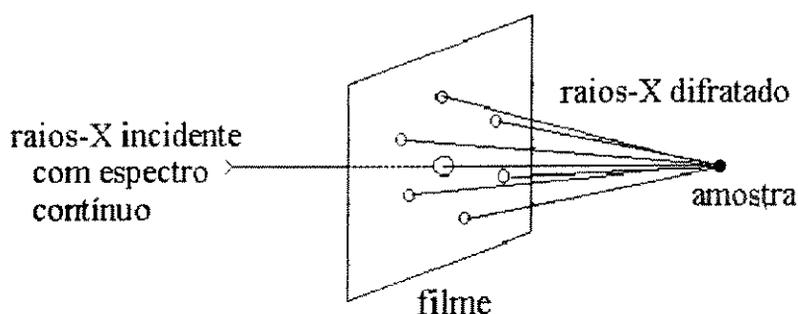


Fig. 39. Ilustração do método de “back-Laue”.

Como o feixe de raios-X contínuo possui uma larga faixa de comprimentos de onda, a difração dos raios-X ocorre em todos os planos cristalográficos e cada ponto que surge no filme, como demonstrado na Fig. 40, representa um conjunto de planos (hkl).

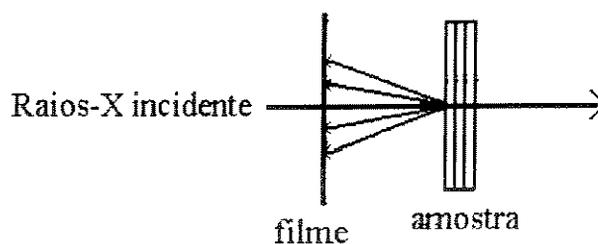


Fig. 40. Diagrama esquemático do método de “back-Laue”.

Quando o feixe de raios-X incide paralelamente ao eixo simétrico do cristal, há uma distribuição simétrica dos pontos difratados que surgem no filme. Porém, quando os planos cristalográficos do cristal possuem inclinação β com relação à superfície, a difração ocorrerá em um ângulo 2β , como ilustrado na Fig. 41.

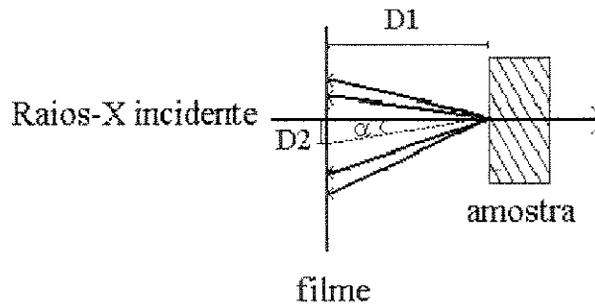


Fig. 41. Representação dos feixes difratados no método de “back-Laue” para uma amostra com inclinação entre seus planos cristalográficos e sua superfície.

A Fig. 42 apresenta uma imagem obtida por “back-Laue”.

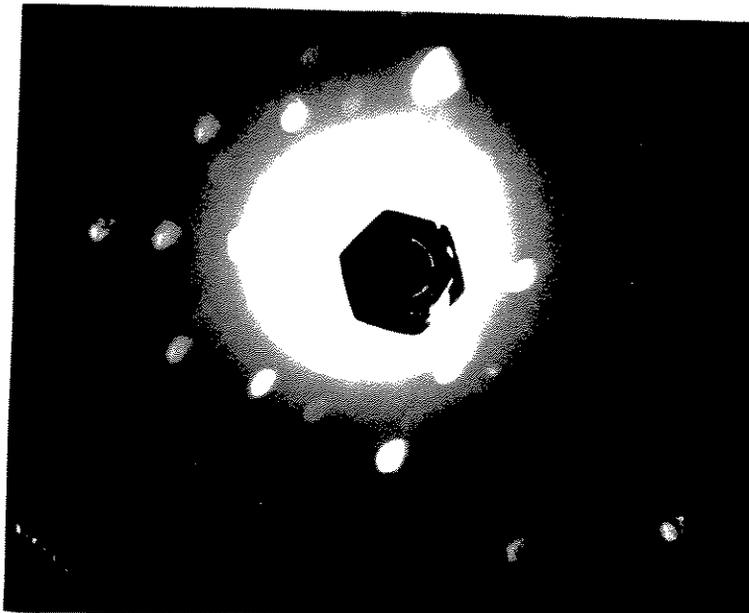


Fig. 42. Imagem obtida por “back-Laue”.

Através da imagem obtida por “back-Laue”, pode-se visualizar o eixo central da distribuição dos pontos difratados que surgem no filme e dessa forma, conhecendo-se a distância entre o filme e a amostra (Fig. 41.D1) e a distância entre o centro do filme e o centro da distribuição dos pontos (Fig. 41.D2), pode-se calcular a inclinação dos planos cristalográficos da amostra (Fig. 41.α).

No caso das amostras analisadas, o ângulo de inclinação dos planos (111) em relação à superfície da amostra foi estimado em cerca de 3°. Este diagrama também foi utilizado para se determinar a direção desta inclinação, e assim ser possível o alinhamento da amostra no sistema topográfico utilizado.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Parte 1 - Diamante policristalino

5.1.1. Deposição Oxi-Acetilênica

Dentre as variações existentes nos métodos de deposição de filmes de diamante pelo processo CVD, são evidenciadas as vantagens e desvantagens de cada método. O processo oxi-acetilênico, apesar de apresentar algumas dificuldades operacionais com relação ao controle das condições de deposição como a temperatura do substrato e a condição ideal de chama para a obtenção de filmes de diamante de alta qualidade, tem a grande vantagem de não necessitar da construção de um reator, possuindo uma instrumentação simples e de baixo custo. Uma parte das amostras utilizadas para a investigação da tensão residual foi então, obtida através deste método.

Com este método de deposição de filme de diamante policristalino, foram obtidas deposições em pastilhas sinterizadas de carbetto de tungstênio policristalino (WC). Através de difratometria de raios-X, foram realizadas as caracterizações dos substratos antes da deposição, comparando-os com os difratogramas das amostras após a deposição. Através de medidas da largura à meia altura (FWHM - “Full Width at Half-Maximum”), e do deslocamento da posição angular dos picos correspondentes aos planos de difração do diamante, foram obtidas as medidas de tensão residual intrínseca e térmica, respectivamente, no filme de diamante depositado.

A tensão residual intrínseca encontrada nos filmes depositados é causada por diversos fatores como quantidade de carbono amorfo, impurezas, defeitos, grau de cristalinidade e tamanho de grão do filme de diamante que provocam uma deformação não-uniforme dos espaçamentos interplanares observados no alargamento dos perfis de difração de raios-X^[86.87]. Superpondo-se a estes fatores, há também o efeito da diferença do parâmetro de rede entre o filme e o substrato (“lattice mismatch”). A tensão residual

térmica é devida à grande diferença do coeficiente de expansão térmico dos substratos utilizados, o que pode ocasionar uma deformação uniforme da rede cristalina no filme, causando um deslocamento do ângulo de reflexão de Bragg.

5.1.1.1. Determinação da variação da cristalinidade em função da posição radial no filme de diamante depositado pelo método oxi-acetilênico

Este estudo visou a determinação da variação da cristalinidade dos filmes de diamante depositados pelo método oxi-acetilênico^[86]. Foram realizadas medidas de difratometria de raios-X ponto a ponto em uma amostra de diamante auto-sustentável depositada por chama oxi-acetilênica em substrato de TiN, a fim de se verificar a dependência da posição radial do cone acetilênico na deposição de diamante. Para tanto, primeiramente foi confeccionada uma fenda para focalizar o feixe de raios-X a uma secção quadrada de 1 x 1 mm para que fosse possível a realização das medidas ponto a ponto ao longo da direção radial do diamante. Considerando-se que o filme apresenta simetria circular, foram obtidos os difratogramas ponto a ponto ao longo de uma direção radial.

Para a obtenção da porcentagem de fase cristalina em relação à fase amorfa, realizou-se a construção de uma curva de calibração que relaciona estes dois parâmetros. A curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de SiO₂ amorfo e cristalino, somente para efeito de avaliação do comportamento na variação da cristalinidade. A relação entre fase cristalina e amorfa pode ser obtida realizando-se medidas da altura de pico em relação à altura da linha de base, uma vez que se sabe que quanto maior a componente amorfa, maior o espalhamento difuso que se traduz num aumento da linha de base e menor altura de pico do perfil de difração. Foram preparadas quatro misturas de SiO₂ cristalino/SiO₂ amorfo, nas porcentagens descritas na Tabela 7, que também inclui os valores da razão de intensidade de pico em função da linha base para cada ponto, sendo que os difratogramas estão demonstrados na Fig. 43. Esta curva de calibração foi usada para a análise semi-quantitativa da variação da fase cristalina em relação à fase amorfa em cada ponto de um filme de diamante obtido por deposição oxi-acetilênica.

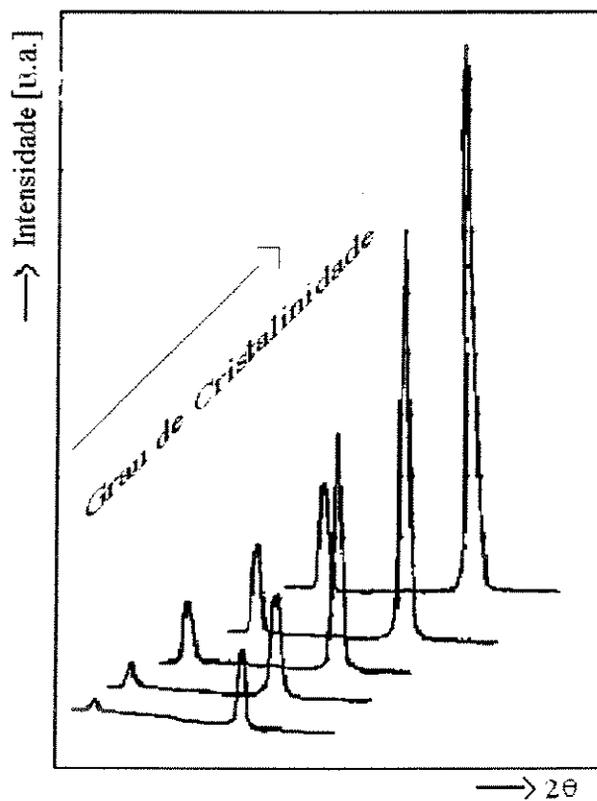


Fig. 43. Difratomogramas dos padrões de sílica plano (101) para a construção da curva de calibração

Tomando-se a curva de calibração para a sílica, pôde-se avaliar o grau de cristalinidade do filme de diamante obtido por chama oxi-acetilênica em função de sua posição radial.

Tabela 7. Porcentagem de fase cristalina em função da relação entre intensidade de pico e linha base.

Porcentagem de fase cristalina em relação à fase amorfa (%)	relação entre intensidade de pico (plano(101)) da fase cristalina e altura da linha de base
20	0,3
40	0,6
60	1,6
80	3,8
100	6,1

Os dados da Tabela 7, estão representados na curva de calibração da Fig.

44.

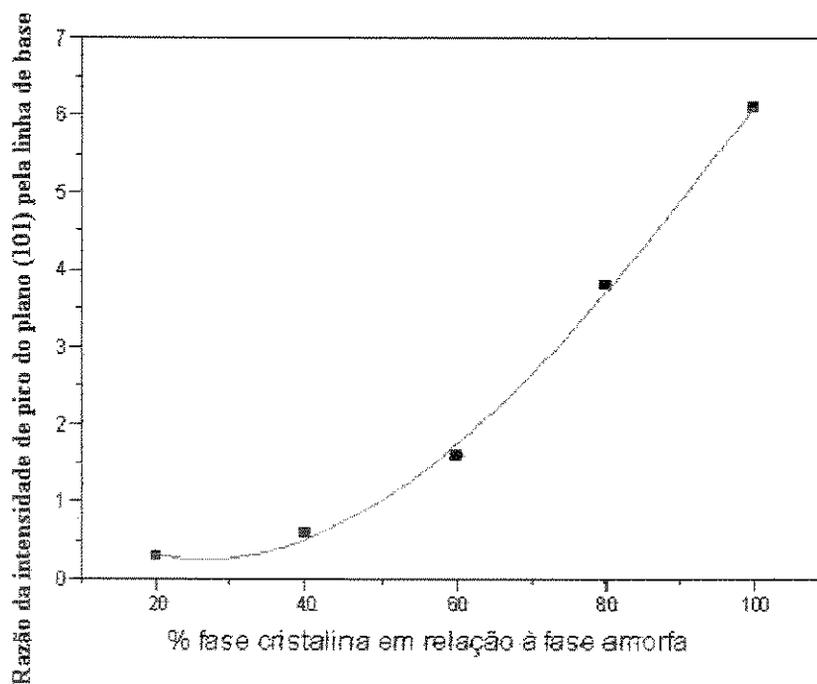


Fig. 44. Curva de calibração da razão intensidade de pico/linha de base (difração de raios-X) em função da variação da razão fase cristalina/fase amorfa do quartzo.

A partir desta curva e utilizando-se a região de linearidade, foram obtidos os valores da quantidade relativa de fase cristalina para as diferentes posições radiais no filme de diamante.

A existência da diferença na morfologia do filme oxi-acetilênico em função da posição radial também foi estudada por Wang e seus colaboradores^[41] que notaram uma mudança na morfologia do filme obtido pelo método oxi-acetilênico, comparando-se a região central com as demais regiões circunvizinhas a ela, havendo a variação desde partículas multi-octaédricas até cúbicas, passando por uma região de partículas em forma de bolas. Notaram também, uma variação na espessura do filme, tendo sido observada a existência de um buraco no centro da amostra, resultante de um “etching” pelo cone central da chama. A existência de estruturas intermediárias em forma de bola ou couve-flor também foi identificada por Carrington e seus colaboradores que classificaram a variação da morfologia dos filme oxi-acetilênicos em três categorias, sendo elas: a estrutura facetada, a estrutura em forma de bola (ball-like) e a estrutura em forma de couve-flor, sendo que as estruturas em forma de bola são obtidas com razão C_2H_2/O_2 menor que 0,9 e estruturas facetadas são obtidas com razão entre 0,9 e 1,08. Para a razão de C_2H_2/O_2 de 0,9, a temperatura de trabalho que produz estruturas facetadas é de 650 a 850°C e para uma razão de 1,05, a temperatura passa a ser de 700 a 1150°C^[9]. As estruturas em forma de “bola” ou aquelas semelhantes a uma couve-flor são originadas por partículas cubo-octaédricas (100) ou pela face (111) modificada provavelmente pela combinação de diamante, carbono amorfo e grafite^[41].

Para o estudo realizado neste trabalho, também foi verificada uma variação na cristalinidade com um aumento gradativo da componente cristalina da extremidade da amostra ao seu centro. Este é um resultado típico no caso em que a deposição oxi-acetilênica é realizada com o substrato estático. Este fato é explicado pela diferença na composição e temperatura da chama em cada uma de suas regiões. A estrutura típica de uma chama $C_2H_2-O_2$ está demonstrada na Fig. 45 e é composta por três regiões: (a) cone central que é a zona de reação primária, onde os gases C_2H_2 e O_2 pré-misturados são aquecidos à temperatura de ignição sendo esta a região de maior temperatura; (b) uma região intermediária chamada pena acetilênica que só surge nos casos onde há excesso de C_2H_2 e possui diversos radicais tais como C_2 , C_2H , CH_3 , CH e C ; a formação do diamante só ocorre nesta região; e (c) a chama externa, onde ocorre a combustão completa do C_2H_2 pelo ar, sendo transformado em espécies moleculares estáveis, como CO_2 e H_2O ^[42].

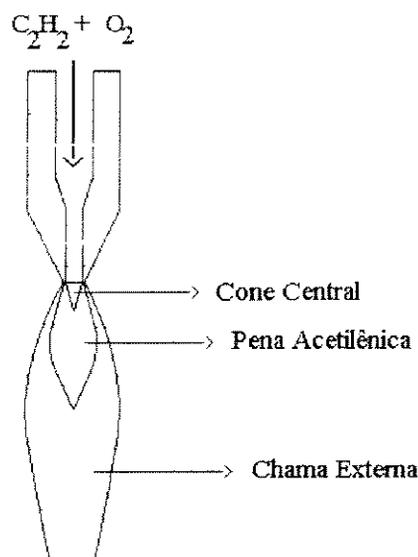
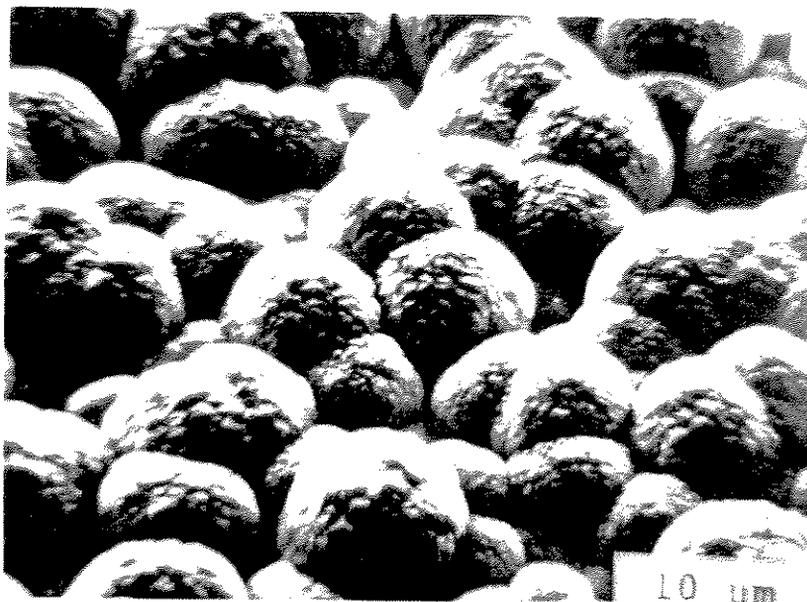


Fig. 45 . Estrutura típica de uma chama $C_2H_2-O_2$.

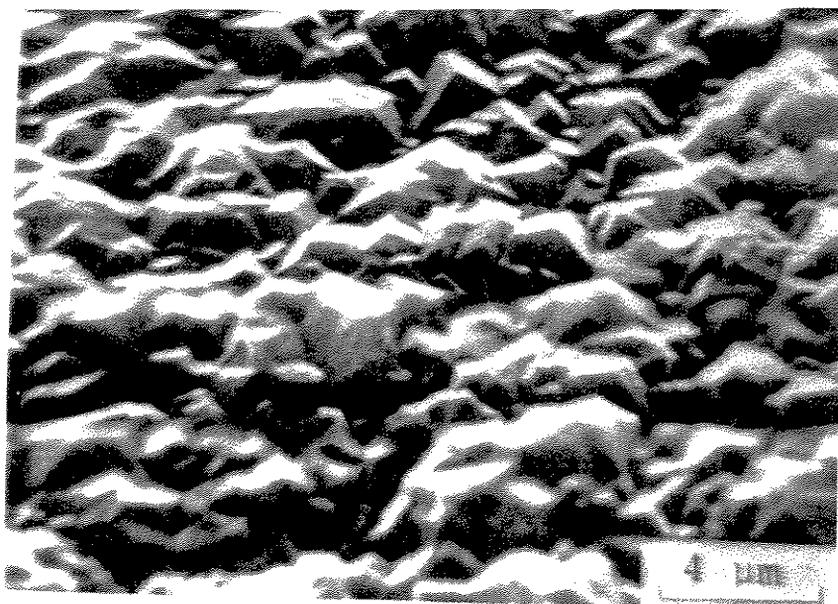
A temperatura em cada ponto decai de forma exponencial, sendo de mais de $3.000^{\circ}C$ na região mais quente e decaindo até cerca de $2.500^{\circ}C$ nas regiões mais externas, sendo que a alta temperatura da região do cone central acaba por ocasionar um ataque químico no filme de diamante, chegando mesmo a formar um pequeno orifício na região central da amostra. A Fig. 46 demonstra a imagem morfológica em duas diferentes posições em um filme de diamante obtido pelo método oxi-acetilênico, sendo que a Fig. 46 (a) ilustra uma região com a formação de cristais sobre uma superfície de bolas (couve-flor), e a Fig. 46 (b), ilustra uma região de melhor cristalinidade. A Fig. 47 ilustra o difratograma de raios-X para esta amostra, onde pode-se observar os perfis característicos da difração do diamante, notando-se também, a presença de uma componente amorfa que causa o aumento da linha de base. A Tabela 8, descreve as condições mais representativas nas quais foram obtidos os filmes.

Tabela 8. Condições de deposição oxi-acetilênica do filme de diamante.

Substrato	Razão O_2/C_2H_2	Fluxo O_2 [sccm]	Tempo de deposição [horas]	Temperatura [$^{\circ}C$]
WC + TiN	0,9	670	3	850



(a)



(b)

Fig. 46. Observação por MEV da morfologia do filme de diamante obtido pelo método oxi-acetilênico: (a) bolas (couve-flor); e (b) cristais.

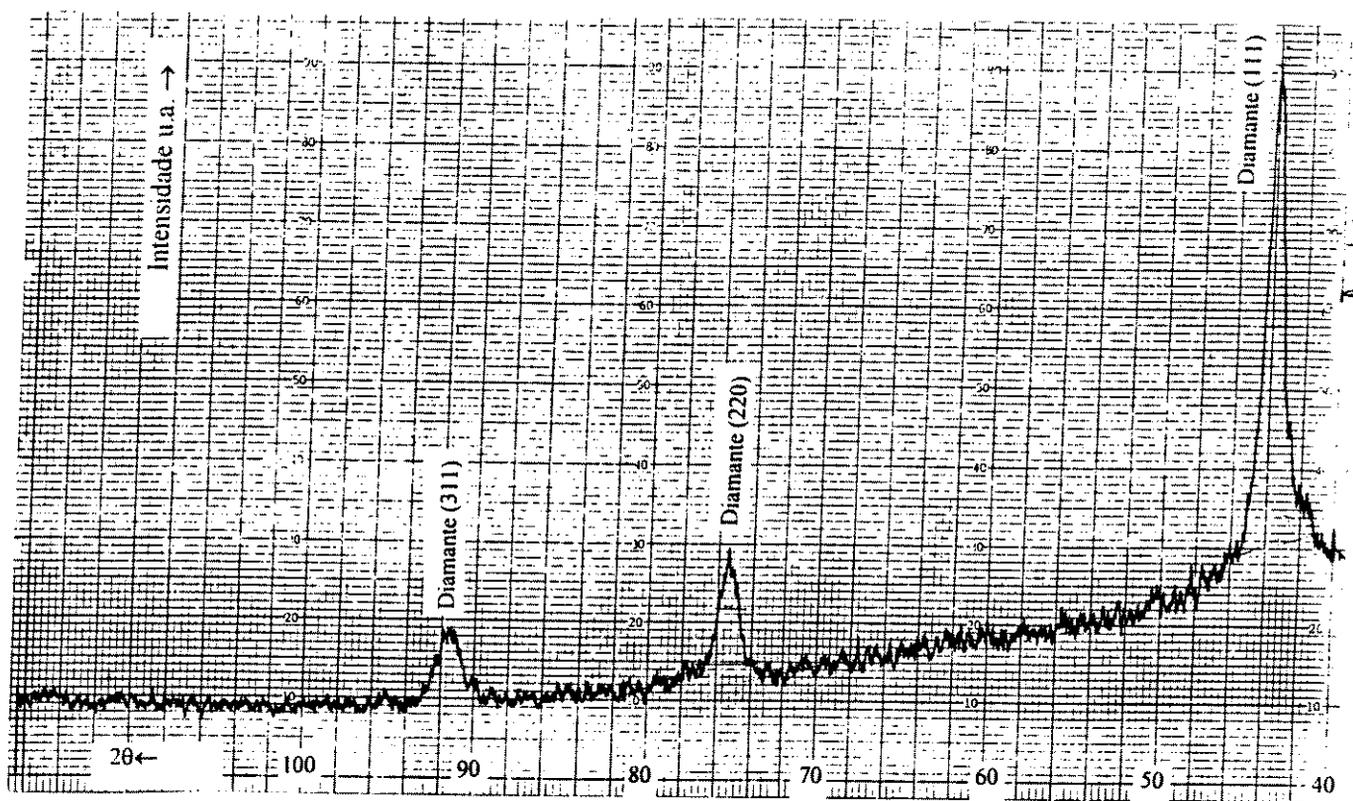


Fig. 47. Difratoograma de raios-X de um filme de diamante obtido pelo processo oxi-acetilênico. O feixe incidente é difratado por toda a extensão da superfície da amostra.

Pode-se notar na Fig. 47, a presença somente dos perfis de difração do diamante, por se tratar de uma amostra auto-sustentável e portanto, não havendo a presença de perfis de difração do substrato de WC recoberto com TiN na deposição deste filme.

Dessa forma, considerando-se a amostra de diamante obtida pelo processo oxi-acetilênico, ela possui uma simetria radial, de acordo com a ilustração da Fig. 48. Esta variação radial ocorre tanto no aspecto visual como na sua composição cristalográfica, que foi determinada por uma análise ponto a ponto em quatro posições

diferentes, através de difratometria de raios X. A visualização da variação na cristalinidade do filme foi realizada utilizando-se a curva de calibração da Fig. 43.

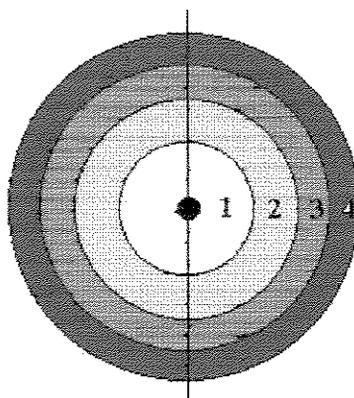


Fig. 48. Ilustração do filme de diamante obtido por deposição oxi-acetilênica.

A Fig. 49 ilustra os difratogramas obtidos ponto a ponto no filme oxi-acetilênico.

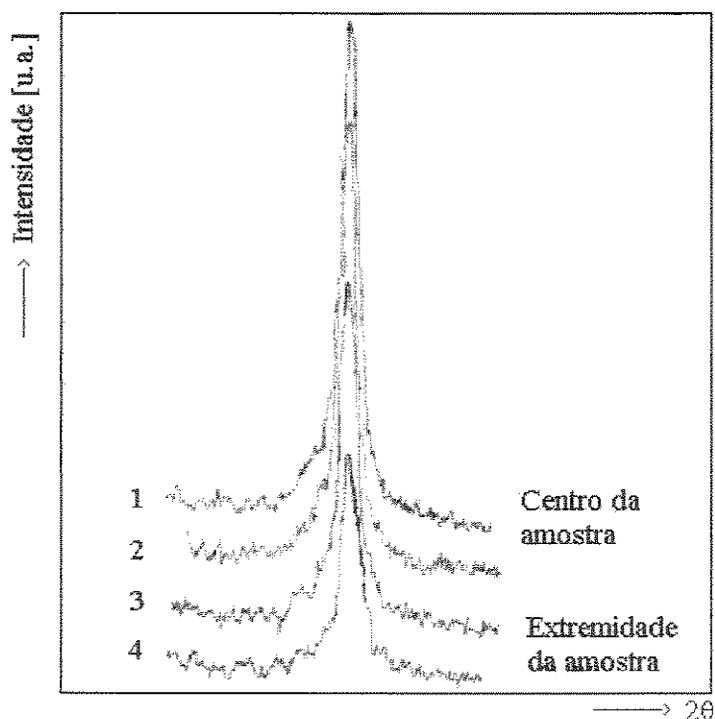


Fig. 49. Difratogramas obtidos do plano de difração (111) do diamante em diferentes posições radiais.

A intensidade de pico pode ser correlacionada com a cristalinidade da região e a altura da linha de base com a quantidade relativa da componente amorfa. Os valores de maior intensidade de pico estão relacionados com as regiões mais centrais do filme (alta cristalinidade) e as maiores alturas de linha-base estão relacionadas às regiões mais externa do filme, (maior composição amorfa).

Com estes dados, então, foram obtidas as relações entre intensidade de pico e altura da linha base, cujos valores estão listados na Tabela 9.

Tabela 9. Variação da cristalinidade em função da posição radial do filme oxiacetilênico

posição	relação int. pico/ altura linha base	Quantidade relativa de fase cristalina [%]
1	5,8	97
2	4,8	88
3	2,4	68
4	1,5	59

Deste modo foi obtido o gráfico que representa a cristalinidade relativa do filme de diamante, representado na Fig. 50, onde se pode verificar que a cristalinidade aumenta radialmente da região da borda ao centro da amostra, onde a cristalinidade relativa é próxima a 100%. O centro da amostra que é incidido pelo cone central da chama, é a região de maior temperatura de deposição, chegando a haver um ataque do material depositado (“etching”) pelo efeito da chama, havendo a formação de um furo na região mais central. A região circunvizinha a este furo, pelo fato da camada de diamante ser excessivamente fina, dificulta a medida por difratometria de raios-X.

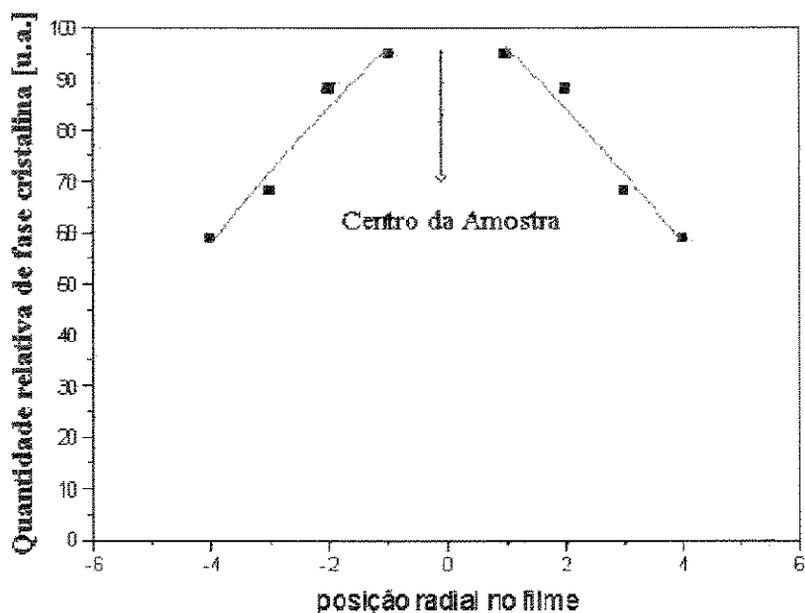


Fig. 50: Variação da cristalinidade no filme de diamante oxi-acetilênico.

A cristalinidade do filme de diamante neste processo apresenta uma dependência marcante em função da diferença de temperatura e da composição geométrica da chama, havendo melhor cristalinidade nas regiões internas da chama que possuem maior temperatura e reação incompleta de combustão o que propicia a presença de maior quantidade de radicais hidrocarbonetos necessários para a deposição de diamante. O método de deposição de diamante com chama de combustão difere dos demais métodos por ser o único método CVD cuja reação química é originada no próprio plasma da chama cuja combustão no ar atmosférico não necessita da existência de uma câmara de reação. Para se evitar a formação da chama externa que não contém os radicais hidrocarbonetos necessários para a deposição de diamante, a deposição oxi-acetilênica deve ser realizada em uma câmara evacuada, pois dessa forma, a chama deixa de apresentar sua parte externa, havendo um aumento do cone acetilênico, tornando-se uma chama mais favorável à síntese de diamante ^[37].

5.1.1.2. Tensão residual de filmes de diamante depositados em substratos de WC

É de conhecimento geral que os filmes de diamante crescidos por deposição a vapor em substratos diferentes do diamante criam uma forte tensão residual que se divide em duas componentes: a tensão residual térmica e a tensão residual intrínseca^[88]. A tensão residual térmica é gerada pela diferença do coeficiente de dilatação térmico entre substrato e filme depositado. A tensão residual intrínseca está correlacionada a diversos fatores tais como a presença da fase amorfa, impurezas, defeitos, tamanho de grãos, textura e a diferença entre os parâmetro de rede de filme e do substrato (“lattice mismatch”) ^[89-92]. Através de análise por difratometria de raios-X é possível a identificação e separação de tais parâmetros, uma vez que a tensão residual térmica normalmente causa uma deformação uniforme na rede do filme depositado, podendo ser quantificada pelo deslocamento surgido na posição angular do perfil de difração. A tensão residual intrínseca, causa uma deformação não uniforme na rede cristalina do filme de diamante depositado no efeito de alargamento no perfil de difração.

Experiências conduzidas anteriormente, mostraram a dependência direta do grau de cristalinidade do filme de diamante com o valor da rotação *in situ* no substrato. Com o objetivo de se estudar a tensão intrínseca em filmes de diamante, foram analisadas as deposições realizadas em substratos de WC sinterizados, em diferentes velocidades de rotação do substrato. Assim sendo, foram preparadas deposições oxiacetilênicas (com as mesmas condições de fluxo e mistura de gases além da temperatura de deposição), mantendo-se o substrato de WC em diferentes rotações de 150, 300, 450 e 600 rpm. A caracterização do substrato de WC (com a presença também de TiC) foi realizada com difratometria de raios-X, sendo que as Figs. 51, 52 e 53 apresentam respectivamente, os difratogramas do substrato de WC após polimento com disco diamantado (15 μm) e pasta de diamante (6 μm), após ataque químico com solução de HNO_3 1:1 para a eliminação do colbalto que inibe a formação de diamante^[76] e após deposição de filme de diamante.

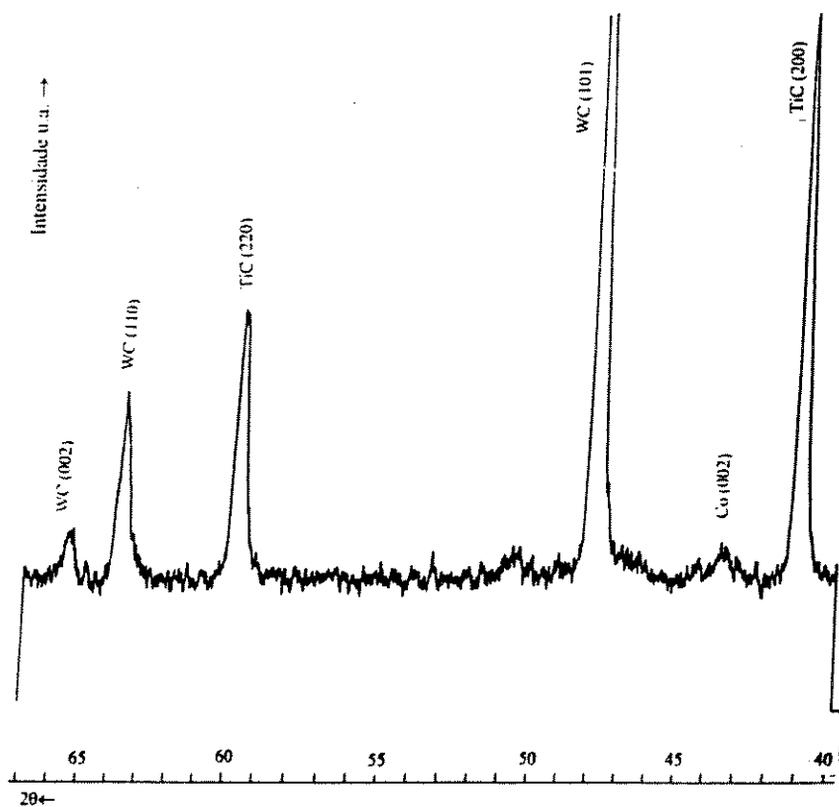


Fig. 51. Difratoograma do substrato de WC após polimento mecânico.

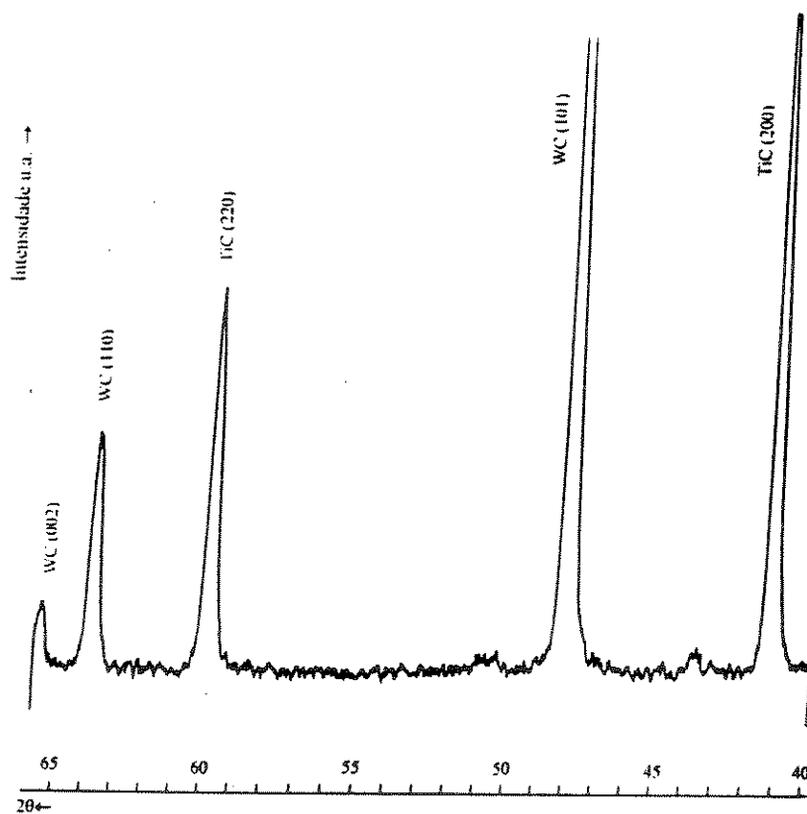


Fig. 52. Difratoograma do substrato de WC após polimento mecânico e ataque químico com HNO₃.

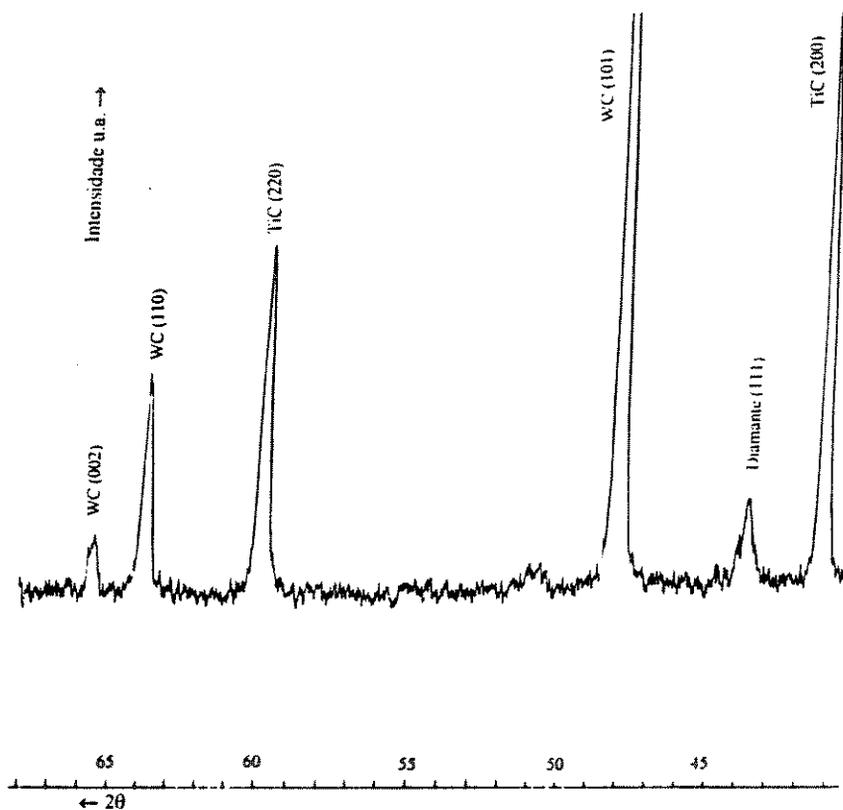


Fig. 53. Difratoograma do substrato de WC com deposição de diamante.

Através dos difratogramas obtidos para cada amostra, foram feitas medidas de: (i) altura de pico ($I_{\text{crist.}}$) referente à difração do plano (111) do diamante, o que representa a altura do perfil de difração acima da altura da linha de base; (ii) a altura da linha de base ($I_{\text{linha de base}}$); (iii) deslocamento da posição angular (efeito térmico) ($\Delta 2\theta$); e (iv) largura à meia altura (β_c), listados na Tabela 10.

Tabela 10. Deposição oxi-acetilênica em substrato de WC em diferentes rotações.

Rotação	I_{crist} [cps]	$I_{\text{linha de base}}$ [cps]	Quant. relativa fase cristalina	$\Delta 2\theta$ [°] (efeito térmico)	β_c [°]
150	30	85	26	0,3	0,6
300	20	60	25	0,5	0,8
450	105	40	72	0,8	0,8
600	50	50	50	0,2	0,8

Com os dados da velocidade de rotação em função da porcentagem de fase cristalina, verifica-se no gráfico da Fig. 54 a ilustração do comportamento da cristalinidade do filme de diamante em função da rotação do substrato.

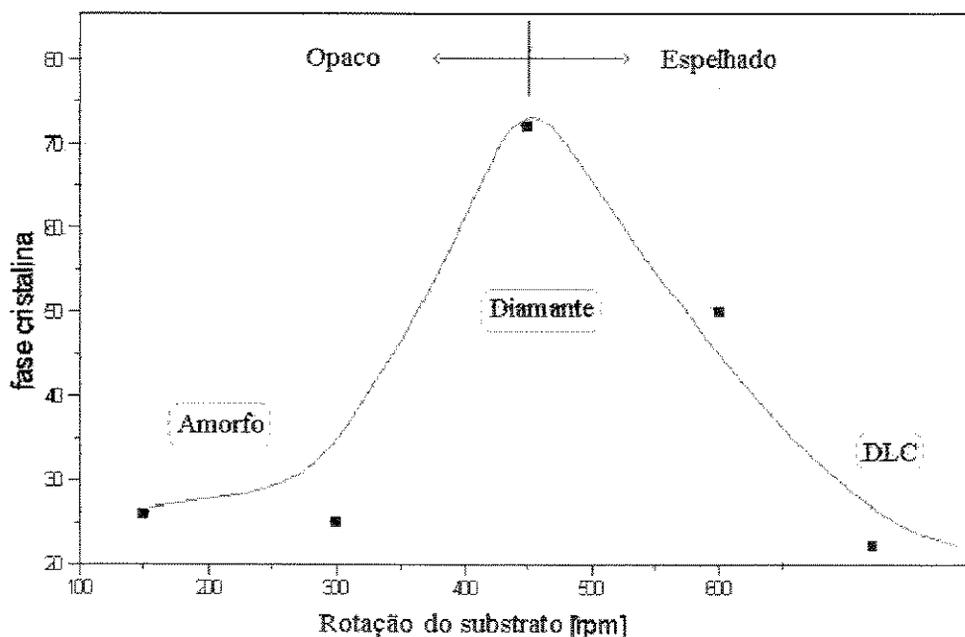


Fig. 54. Variação da razão cristalinidade/fase amorfa em função da rotação do substrato. A linha contínua representa somente um guia para os olhos.

Pode-se observar que nas menores rotações há um maior valor relativo da quantidade de carbono amorfo, notando-se na Fig. 54, uma baixa cristalinidade em rotações a cerca de 150 e 300 rpm, sendo que visualmente tais deposições apresentaram-se opacas de coloração cinza escuro, tipicamente de uma deposição amorfa. Já em rotações a cerca de 450 rpm, obtém-se o filme de diamante com melhor cristalinidade. A cristalinidade obtida em rotação de 450 rpm é ainda, um pouco inferior àquela obtida em deposições com o substrato estático^[93], onde obtém-se filmes com até 75% de cristalinidade. Aumentando-se ainda mais a velocidade de rotação, há uma diminuição da cristalinidade do filme, sendo que visualmente não se observa tal diferença, apresentando-se um filme homogêneo e transparente de superfície brilhante. Nota-se contudo que deposições em rotações acima de 600 rpm apresentam gradualmente um aumento na quantidade de DLC, e diminuição na componente de cristais de diamante^[101].

Através de análise por espectroscopia Raman, obtém-se o gráfico da Fig. 59, que apresenta um pico de forma triangular e alargada em 1554 cm^{-1} típico de DLC, mas apresentando também, uma pequena componente cristalina, como se pode observar no perfil alargado surgido a cerca de 1332 cm^{-1} , típico de C diamante^[9]. Portanto, este processo de produção de DLC difere das demais formas de deposição, uma vez que a produção de DLC nos processos convencionais é realizada utilizando-se da variação na temperatura, sendo que a produção do DLC ocorre em temperaturas mais baixas que na produção do diamante.

De acordo com a teoria da transferência de calor por condução no estado não estacionário, poder-se-ia imaginar que estivesse ocorrendo uma variação na troca de calor entre o substrato e o porta substrato refrigerado, em função da variação na velocidade de rotação, uma vez que a água que circula por dentro do porta substrato também encontra-se em movimento. Este fato explicaria a variação na estrutura do material depositado em função da variação na temperatura de deposição, tornando-se dessa forma, um processo análogo aos demais processos de obtenção de DLC. Contudo, as leituras de temperatura durante os processos de deposição não acusaram variação em função da velocidade de rotação, mas uma vez que estas medidas foram realizadas utilizando-se um pirômetro ótico, a faixa de temperatura em torno de 800°C pode conter um erro de cerca de 50°C na leitura da temperatura.

Para se verificar a dependência da velocidade de rotação na troca de calor com o substrato, foi realizada uma monitoração da temperatura, variando-se gradativamente a velocidade de rotação com o auxílio de um termopar fixado ao porta substrato. Pelo fato do porta substrato estar sob movimento rotacional, a conexão do termopar ao multímetro foi realizada através do contato entre eletrodos de grafite e anéis de cobre envolvendo a base do porta substrato, como ilustrado na Fig. 55.

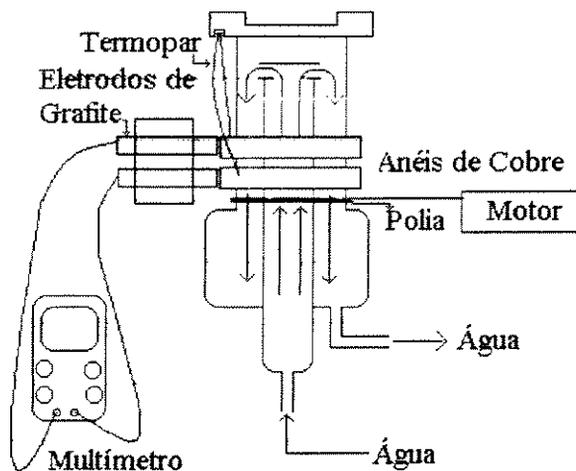


Fig. 55 . Representação esquemática do equipamento de refrigeração e de medida de temperatura do sistema de rotação da base do substrato.

O monitoramento da temperatura foi realizado inicialmente com o substrato estático, aumentando-se gradativamente a velocidade de rotação. Os valores lidos estão na Fig. 56.

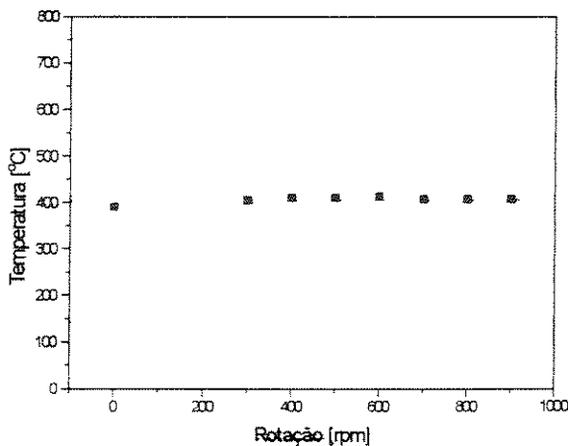


Fig. 56. Variação da temperatura na borda da base do substrato em função da velocidade de rotação.

A temperatura lida é bastante inferior ao valor obtido na leitura com pirômetro ótico, o que é devido ao fato do termopar estar posicionado na extremidade

do porta substrato, posição esta, muito afastada do foco da chama. A dificuldade da obtenção da medida exata da temperatura no substrato é devida ao fato do substrato estar sob rotação, o que exige que o contato do termopar seja feito através de anéis de cobre, além de dificultar o posicionamento do termopar na região mais quente. Contudo, o que se pode verificar é que não houve variação significativa na temperatura lida em diferentes rotações. A variação obtida em cada leitura encontra-se dentro da flutuação observada nas medidas tomadas. Estes resultados indicam portanto, que para este processo a variação na estrutura do material depositado se dê em função da variação na velocidade relativa da chama em relação ao substrato, não havendo a influência do efeito de variação de temperatura no substrato devido à velocidade de rotação.

Estas deposições foram realizadas mantendo-se o maçarico fora do eixo de rotação do substrato. Dessa forma, o foco central da chama percorreu sempre a mesma região circular na amostra, da mesma forma que as demais regiões da chama, como ilustrado na Fig. 57. Observando-se as regiões 1 e 3 verificamos que estas duas regiões são incididas pela parte mais externa da chama, porém com velocidades lineares diferentes. As deposições obtidas com velocidades de até 600 rpm apresentaram tais regiões anelares, como se verifica na imagem por MO da Fig. 58. As deposições obtidas com velocidades a partir de 600 rpm apresentaram uma superfície totalmente homogênea sem a presença de halos.

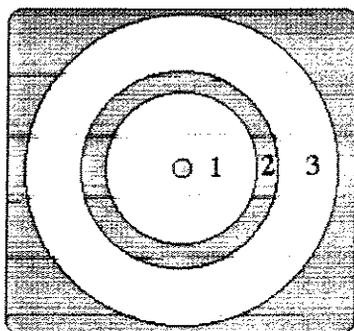


Fig. 57. Visualização das regiões anelares obtidas com deposição oxiacetilênica em rotação.

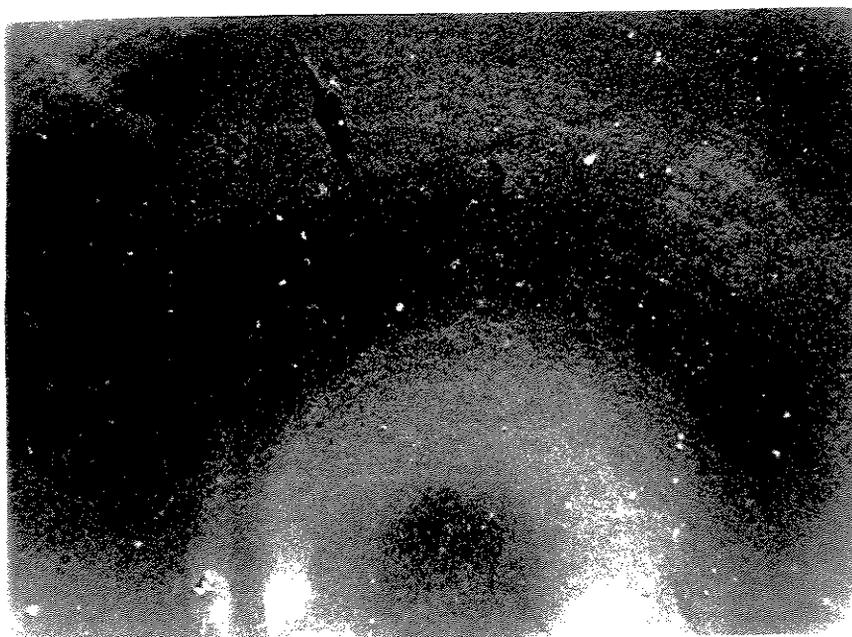


Fig. 58. Fotografia ótica representativa de amostras com regiões anelares.

Dessa forma, apesar das análises realizadas não serem absolutamente conclusivas com relação ao mecanismo de produção de diamante e DLC em função da velocidade de rotação do substrato, verificou-se que as amostras obtidas com velocidades a partir de 600 rpm eram totalmente espelhadas. O fato dos filmes mais ricos em diamante cristalino apresentarem superfície opaca é explicável pelo fato de que um filme composto somente de cristais de diamante apresenta reflexão em todos os sentidos, resultando em um aspecto visualmente opaco. No caso das amostras mais ricas em DLC que ainda possuem uma componente cristalina como demonstra o espectro Raman da Fig. 59, o fato da superfície apresentar-se brilhante, indica que superficialmente há uma cobertura de DLC. Conforme as evidências destes fatos, propusemos um modelo da formação morfológica das amostras espelhantes, de forma que o DLC apresenta-se

preenchendo os espaços delimitados pelos cristais de diamante, como se pode visualizar na Fig. 60.

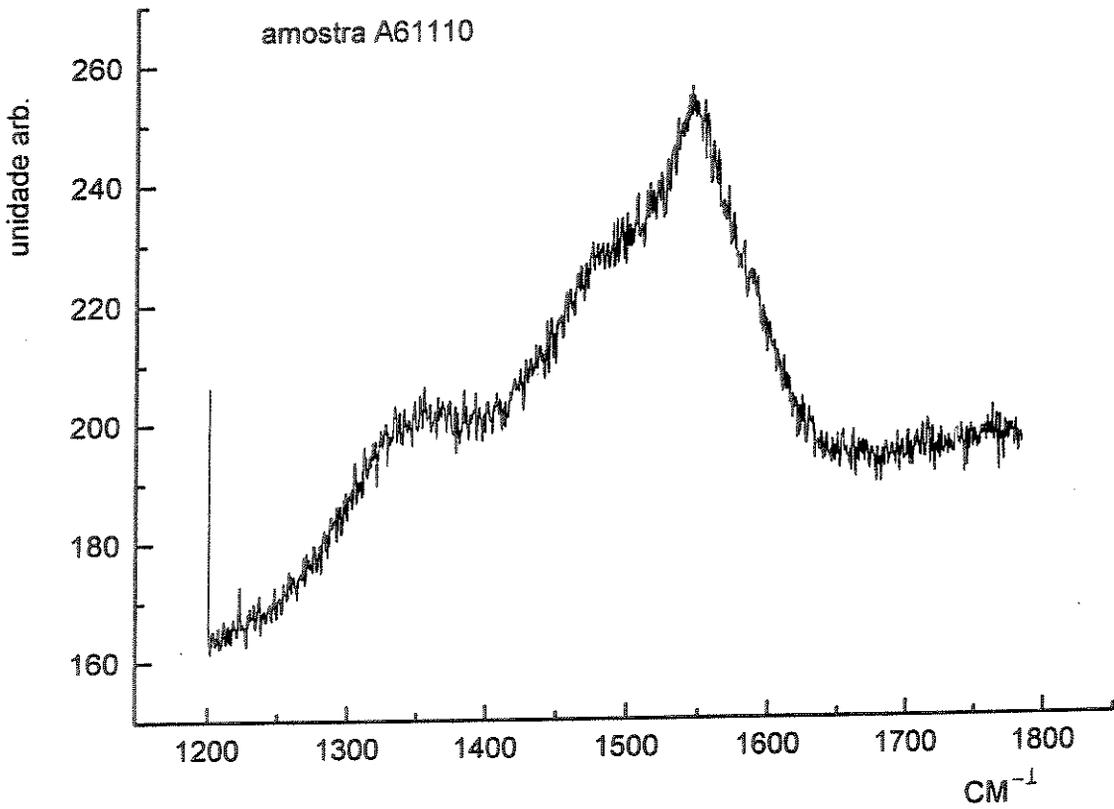


Fig. 59. Espectro Raman de um filme de DLC.

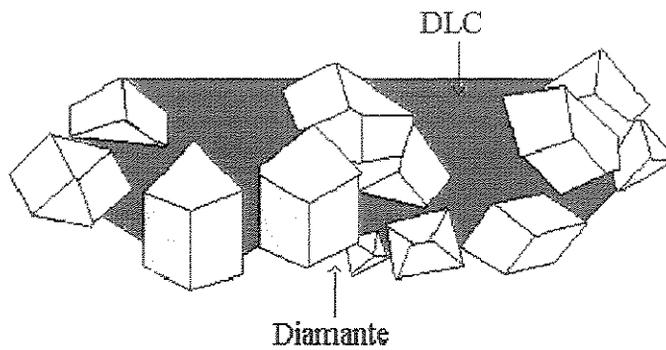


Fig. 60. Modelo da coexistência de diamante e DLC.

Para o estudo da tensão residual em cada amostra, foram utilizados os dados obtidos de seus respectivos difratogramas, listados na Tabela 10. A tensão residual

intrínseca causa um alargamento no perfil de difração de raio-X, e a obtenção do valor da deformação ($\Delta d/d$) foi realizada utilizando-se o método da correção instrumental de Warrens descrita no Cap. 3. que diz que o alargamento total obtido no perfil de difração de raios-X é resultante da convolução da largura à meia-altura do perfil de difração (FWHM- “Full Width at Half Maximum”) devido ao efeito instrumental e da largura (FWHM) devido ao efeito de tensão e do tamanho dos grãos do material. Porém, quando todas estas funções do perfil de difração do material forem funções gaussianas, então a resultante também será uma função gaussiana. Portanto, para o estudo da tensão residual intrínseca, deve-se conhecer a influência do tamanho de grão no alargamento do perfil de difração do material. Através da expressão 3 da equação de Scherrer para a determinação de tamanho de grão (Cap. 3), foram realizados os cálculos do alargamento do perfil de difração devido à influência do tamanho de grão, para grãos de 0,2 a 2 μm , conforme listados na Tabela 11.

Tabela 11. Influência do tamanho de grão no alargamento do perfil de difração do diamante (plano (111)).

Tamanho do grão (μm)	Alargamento do perfil [min]
0,2	2,57
0,5	1,03
1,0	0,51
1,5	0,34
2,0	0,26
5,0	0,10
6,0	0,08

Verifica-se dessa forma, que grãos de 1 a 2 μm causam um alargamento de fração de minutos. Como se observa na micrografia Fig. 46, tratam-se de grãos com dimensões de cerca de 1 μm e que portanto pode-se considerar, para este caso, o alargamento do perfil de difração devido ao tamanho de grão, como sendo desprezível em relação aos valores da largura (FWHM) obtidos das medidas experimentais. Assim sendo, considerando-se a resultante das funções como uma gaussiana, pode-se utilizar a igualdade matemática da soma dos quadrados, onde consideramos que o quadrado da

largura (FWHM) do perfil de difração do diamante (111) obtido experimentalmente é igual à soma dos quadrados das larguras (FWHM) do efeito instrumental e do efeito da tensão residual intrínseca. Portanto pode-se considerar a seguinte equação (eq. 8) para a aproximação instrumental de Warren:

$$\beta_{\text{experimental}}^2 = \beta_{\text{instrumental}}^2 + \beta_{\text{tensao}}^2 \quad (\text{eq. 8})$$

onde,

$\beta_{\text{experimental}}$, é a largura (FWHM) do perfil de difração do filme de diamante (111) obtido experimentalmente,

$\beta_{\text{instrumental}}$, é a largura (FWHM) do perfil de difração do diamante devido ao efeito de alargamento instrumental, e

β_{tensao} , é a largura (FWHM) do perfil de difração do diamante devido ao efeito da tensão residual intrínseca.

Assim,

$$\beta_{\text{tensao}} = \sqrt{\beta_{\text{experim.}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2}$$

O fator de alargamento instrumental, foi obtido utilizando-se a largura do perfil de difração do plano (111) do diamante de um difratograma de raios X de pó de diamante natural com granulometria de 5 a 6 μm , obtido nas mesmas condições de operação das medidas efetuadas nos filmes de diamante que pode ser visto na Fig. 61. Utilizou-se um pó com esta granulometria, pois como pode-se verificar na Tabela 11, grão com dimensões maiores que 5 μm causam um alargamento no perfil de difração de centésimos de minutos.

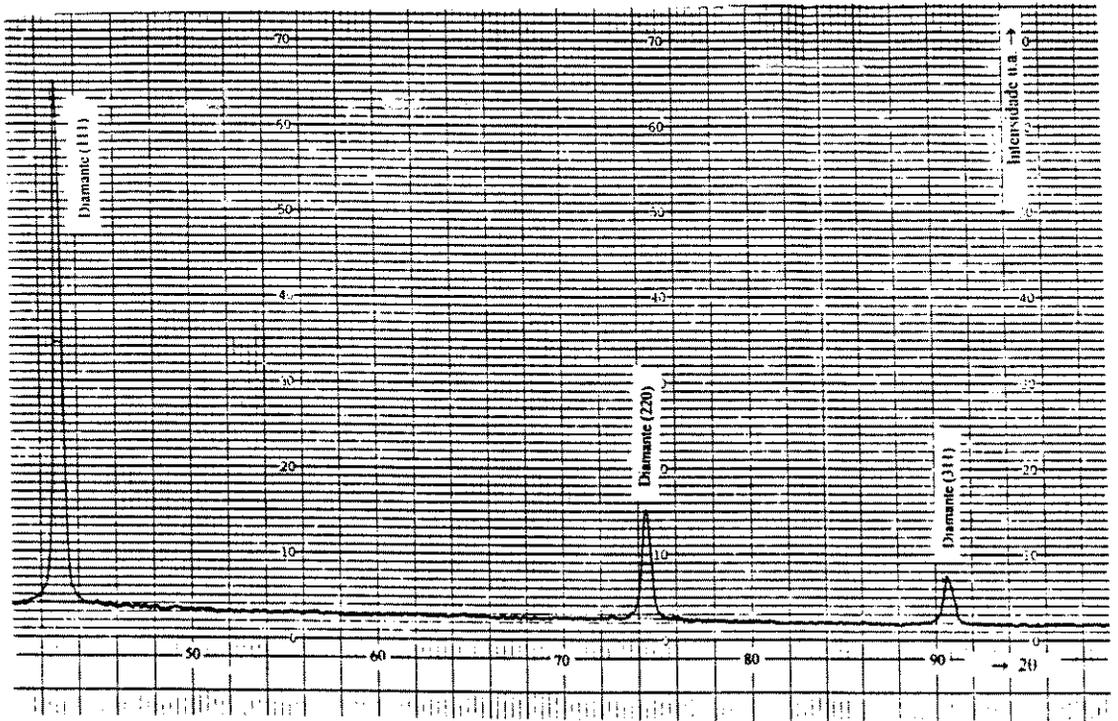


Fig. 61. Difratoograma do pó de diamante padrão.

O valor medido de FWHM nestas condições para o plano (111) do pó de diamante padrão ($\beta_{\text{instrumental}}$) foi de $0,4^\circ$.

A seguir, eliminando-se a influência instrumental ($\beta_{\text{instrumental}}$) do fator de alargamento experimental ($\beta_{\text{experimental}}$) obtido no perfil de difração do plano (111) do diamante dos difratogramas de cada amostra, resulta apenas, o alargamento devido à tensão residual intrínseca do filme ($\beta_{\text{tensão}}$) devido a fatores estruturais.

Dessa forma, com o valor de $\beta_{\text{tensão}}$, pode-se calcular o valor da deformação $(\Delta d/d)_i$ devido à tensão residual intrínseca, através da equação 9:

$$\frac{\beta}{2} = -\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_i \operatorname{tg} \theta \quad (\text{eq. 9})$$

Com relação à tensão residual térmica, sabe-se que ela surge durante o processo de resfriamento, e é resultante da diferença do coeficiente de expansão térmico entre o substrato utilizado e o filme depositado. A tensão residual térmica causa um deslocamento na posição angular da difração de Bragg. Medindo-se o deslocamento angular do perfil de difração do plano (111) por ser este o plano de difração de raios-X mais intenso, calculou-se o valor do espaçamento interplanar do diamante tensionado d_{111} , utilizando-se a equação da lei de Bragg. Dessa forma, obteve-se o valor da deformação da rede cristalina $(\Delta d/d)_t$ do filme de diamante, devido à tensão residual térmica.

Tabela 12. Variação das deformações $(\Delta d/d)_i$ e $(\Delta d/d)_t$, em função da velocidade de rotação.

Rotação [RPM]	β_t [rad]	$-\Delta d/d_i (10^{-2})$	$-(\Delta d/d)_t (10^{-2})$	$-(\Delta d/d)_{TOTAL}(10^{-2})$
150	$8,7 \cdot 10^{-3}$	1,1	0,7	1,8
300	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,5	1,3	2,8
450	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,5	1,9	3,4
600	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,5	2,0

Verifica-se que a variação na medida da largura do perfil de difração nas diferentes velocidades de rotação não apresentou uma variação perceptível, mas por outro lado, analisando-se a deformação devido à tensão residual térmica $(\Delta d/d)_t$ em função da velocidade de rotação, observa-se um comportamento semelhante à variação da cristalinidade, sendo que na velocidade de rotação de 450 rpm obtém-se a maior cristalinidade e também o maior $(\Delta d/d)_t$.

Este comportamento está em concordância com o fato de que a tensão residual térmica surge no processo de resfriamento do filme de diamante, devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmico do filme e do substrato. Como o substrato possui coeficiente de expansão térmico a 800°C de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e o diamante de $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, no processo de resfriamento o substrato tende a se comprimir mais que o filme, causando uma tensão homogênea de compressão no filme de diamante e de tração

no substrato. Dessa forma, quanto mais cristalino for o filme, ele tenderá a sofrer esta tensão residual térmica em maior intensidade.

Analisando-se agora, a deformação total $(\Delta d/d)_{TOTAL}$ que é resultante da soma de $(\Delta d/d)_i$ e $(\Delta d/d)_t$, em função da velocidade de rotação, obtém-se o gráfico da Fig. 62.

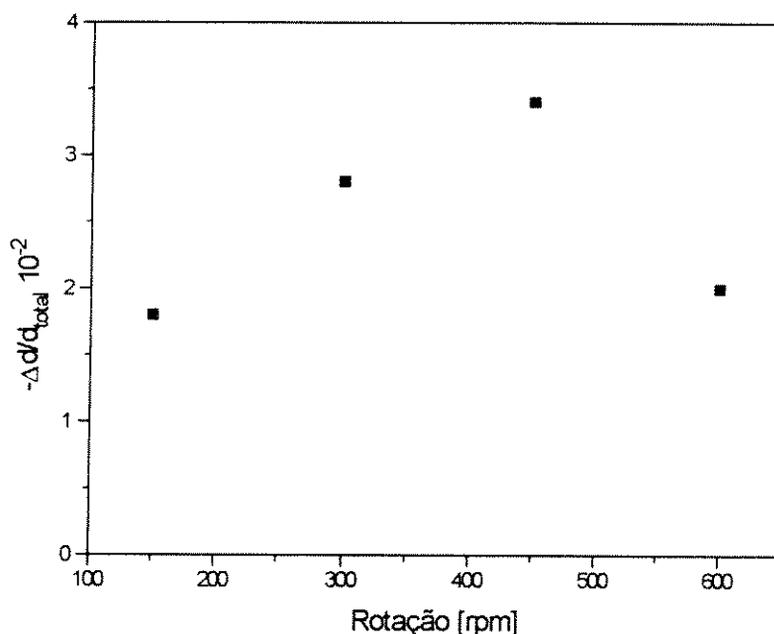


Fig. 62. Variação de $(\Delta d/d)_{TOTAL}$ no filme de diamante em função da velocidade de rotação no substrato.

Observa-se assim, que a deformação total sofrida na rede cristalina do filme de diamante, possui um comportamento coerente com a variação na cristalinidade obtida no filme, pois quanto mais perfeita a rede cristalina, mais ela é susceptível à influência das tensões residuais.

Com os dados obtidos nas deposições em substratos de WC sinterizados, então, foi possível verificar primeiramente que variando-se a velocidade rotação do substrato, pode-se observar uma variação na estrutura do filme depositado, sendo que a produção de um filme com melhor cristalinidade ocorre em uma velocidade em torno de

450 rpm. Acima de 600 rpm, são produzidos filmes de composição em grande parte de DLC. Verifica-se também, a existência de uma tensão residual nos filmes de diamante obtidos pela deformação da rede cristalina, sendo que neste estudo este fenômeno foi observado através do plano (111) do diamante por ser este, o perfil de difração de raios-X mais intenso.

Com relação ao fato da variação da deformação ($\Delta d/d$), devido à tensão residual intrínseca não ter sido perceptível no alargamento dos difratogramas obtidos, demonstra que a quantidade de carbono amorfo presente não está causando uma influência significativa nesta deformação. Isto está em concordância com o modelo proposto da coexistência de diamante e DLC na Fig. 60, que demonstra que o material amorfo existente tanto na forma de carbono amorfo, como na forma de DLC não está dentro da matriz dos cristais de diamante, havendo assim, pouca influência do material amorfo.

5.1.2. Deposição por CVD de Filamento Quente

Foram realizadas deposições de filmes de diamante na câmara de filamento quente construída neste projeto e ilustrada no Cap. 4. Realizou-se experimentos com diferentes parâmetros^[94,95] e tratamentos de superfície do substrato. Conforme demonstrado anteriormente, para os trabalhos em substratos de placa de alumina comercial, utilizou-se o processo de pré-tratamento com limpeza em acetona, polimento em disco diamantado de #360 e pasta de diamante de 0,5 µm. O estudo da tensão residual, foi realizado em filmes de diamante obtidos em diferentes fluxos de gases obtendo-se variação na nucleação e na taxa de crescimento dos grãos de diamante. A caracterização dos filmes foi realizada por difratometria de raios X. O substrato de alumina e o substrato de alumina recoberto com filme de diamante estão representados nas Figs. 63 e 64, respectivamente. No difratograma da Fig. 63, podem ser visualizados os picos referentes à difração dos planos da placa de alumina policristalina, conforme especificado pela JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) e representado na Tabela 13, podendo-se identificar o substrato de alumina pela exata coincidência dos perfis de difração apresentados. No difratograma da Fig. 64, são observados os mesmos perfis de difração do substrato de alumina, além do perfil de difração dos grãos de diamante orientados na direção (111) e (220), também coincidentes com os dados da JCPDS, descrito na Tabela 14. Ambos os difratogramas foram obtidos sob as mesmas condições de operação de 30 KV, 10 mA, fundo de escala 10^3 cps (número de fotons por segundo).

Tabela 13. Perfis de difração da alumina.

2θ [°]	Int.Relativa	(hkl)	Dados Cristalográficos
25,6	75	012	sistema: romboédrico (hexagonal) $a_0 = 4,758\text{Å}$ $c_0 = 12,991\text{Å}$ $C = 2,7303$ $Z = 6$
35,1	90	104	
37,8	40	110	
43,2	100	113	
53,7	45	024	
57,5	80	116	
66,5	30	124	
68,2	50	030	
76,9	16	1.0.10	
95,3	14	226	

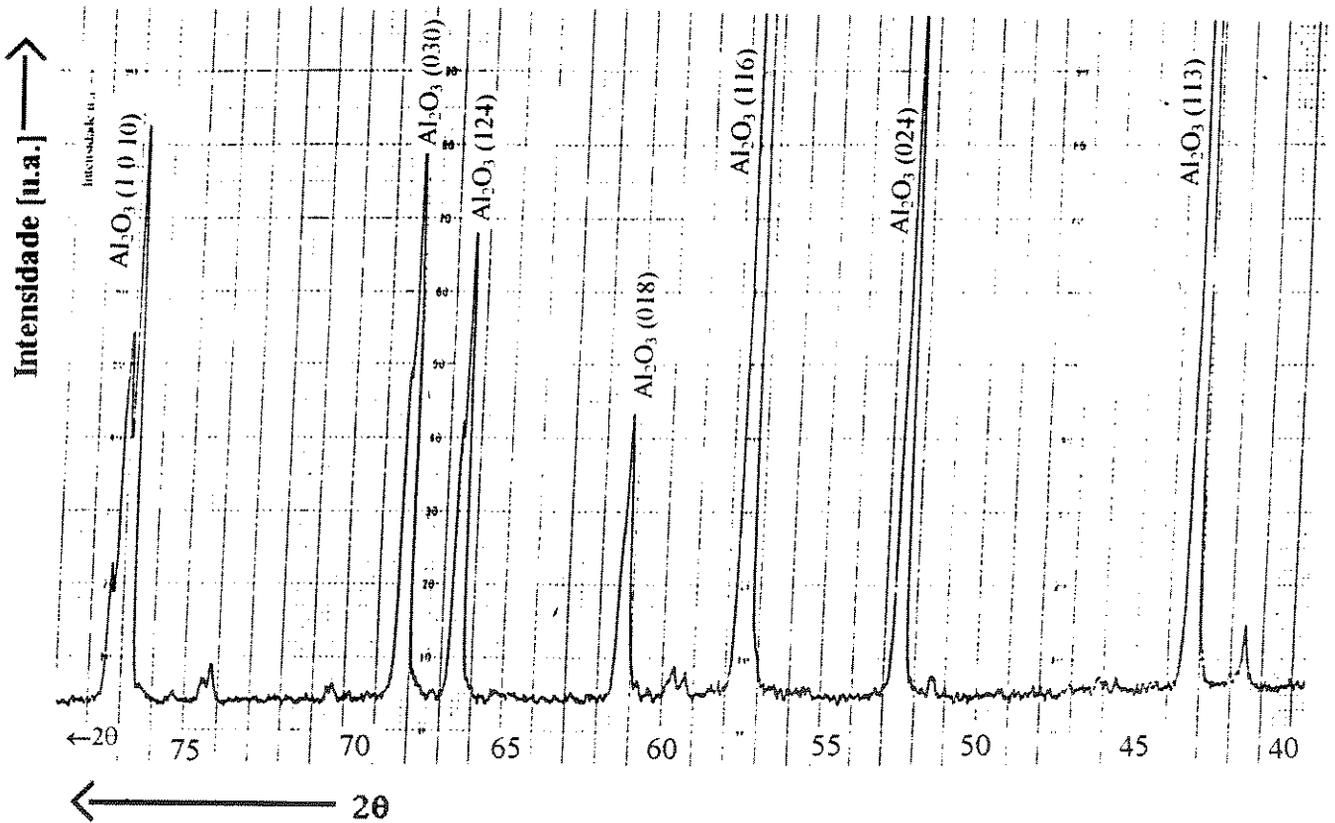


Fig. 63. Difratoograma de raios-X do substrato de alumina.

Tabela 14. Perfis de difração do diamante.

2θ [°]	Int.	hkl	Dados Cristalográficos
43,90	100	111	sistema: cúbico
75,27	25	220	diamante
91,45	16	311	$a_0 = 3,5667 \text{ \AA}$
119,45	8	400	
140,47	16	331	$Z = 8$

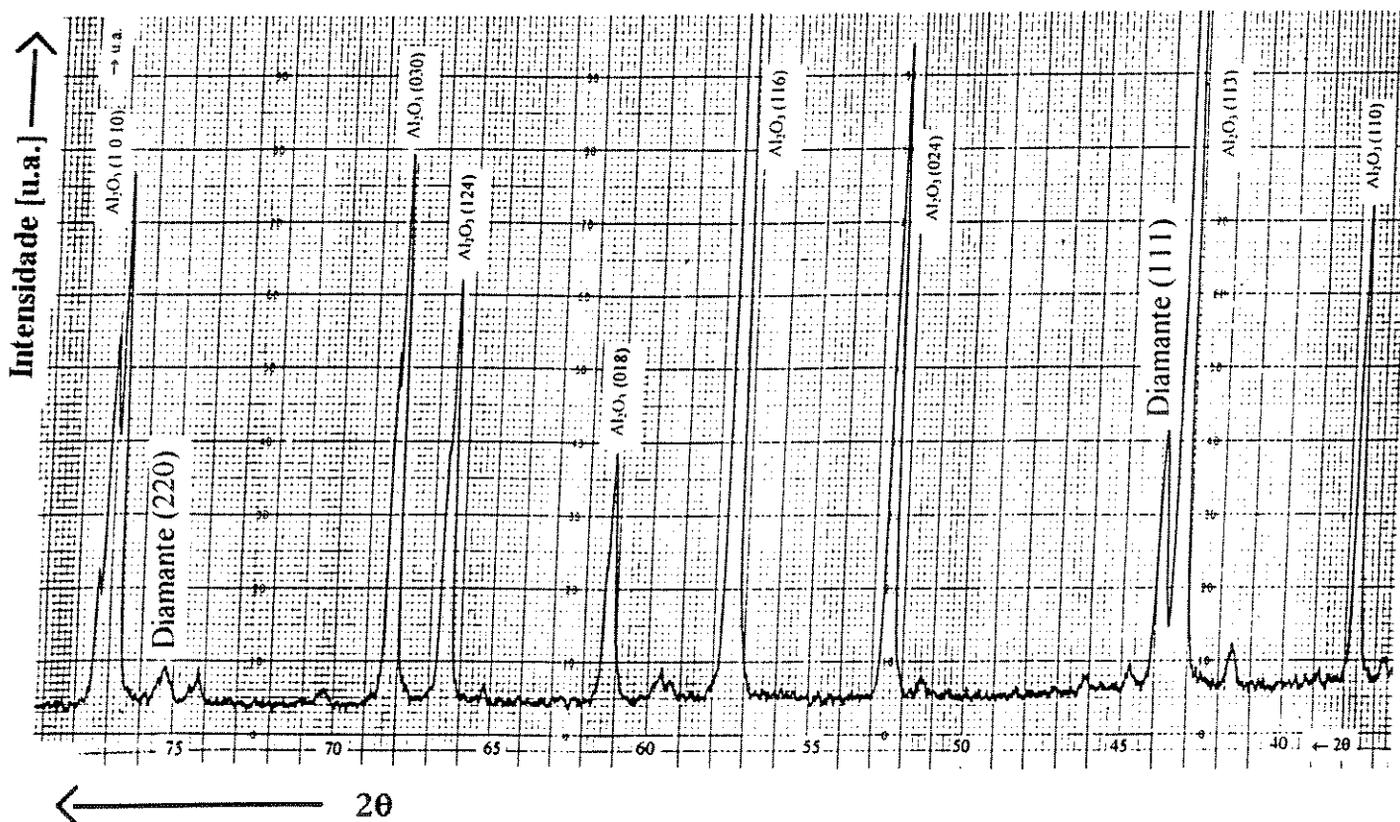


Fig. 64. Difratoograma de raios-X do filme de diamante depositado sobre alumina.

Utilizando-se uma mistura de CH₄ e H₂, foram realizadas deposições de filmes de diamante em duas condições diferentes, listadas na Tabela 15.

Tabela 15. Condições de deposição de filme de diamante com mistura de CH₄ e H₂.

Condições	Amostra	
	1	2
Purga com H ₂ (min)	10	10
Tempo de deposição (horas)	2	3,5
Distância filamento/substrato (mm)	6	6
Corrente no filamento (A)	11,0	11,0
Temperatura no filamento (°C)	2.100	1.840
Temperatura no Substrato (°C)	690	635
Fluxo de H ₂ (sccm)	300	100
Fluxo de CH ₄ (sccm)	2,0	0,7
Pressão no reator (Torr)	50	60
Etching com H ₂ (min)	10	5

Na amostra 1, há a formação não uniforme de diferentes tamanhos de grãos espalhados aleatoriamente, notando-se contudo, uma maior nucleação nas regiões onde ocorrem falhas na superfície do substrato. A morfologia deste filme pode ser observada na Fig. 65, onde podem ser vistos grãos de diferentes tamanhos, verificando-se uma maior densidade de nucleação em regiões de defeitos na superfície. Estes sítios de nucleação preferencial podem ser originados tanto no processo de pré-tratamento da superfície, por polimento com pasta de diamante, como pelo ancoramento do grão nos defeitos da superfície do substrato gerados no polimento com disco diamantado.

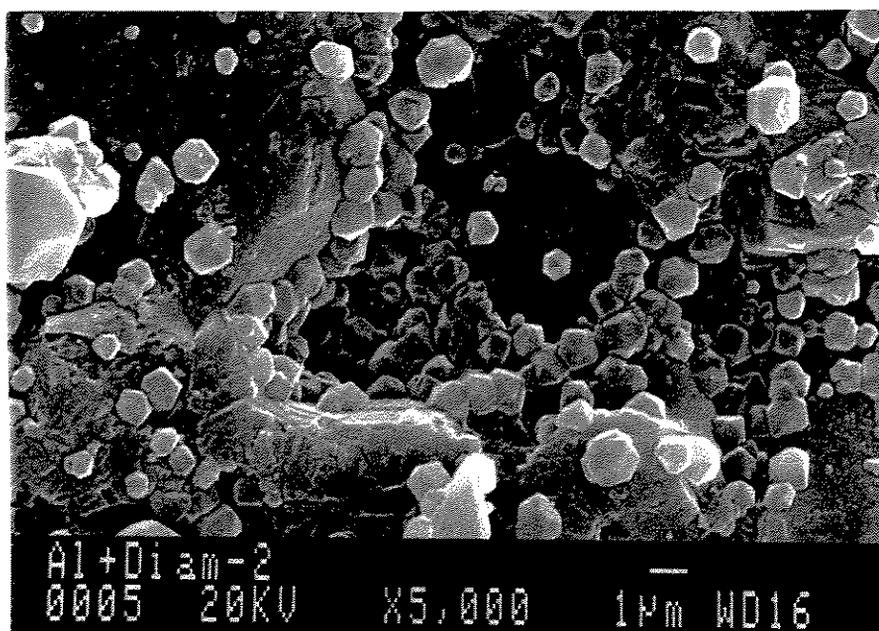
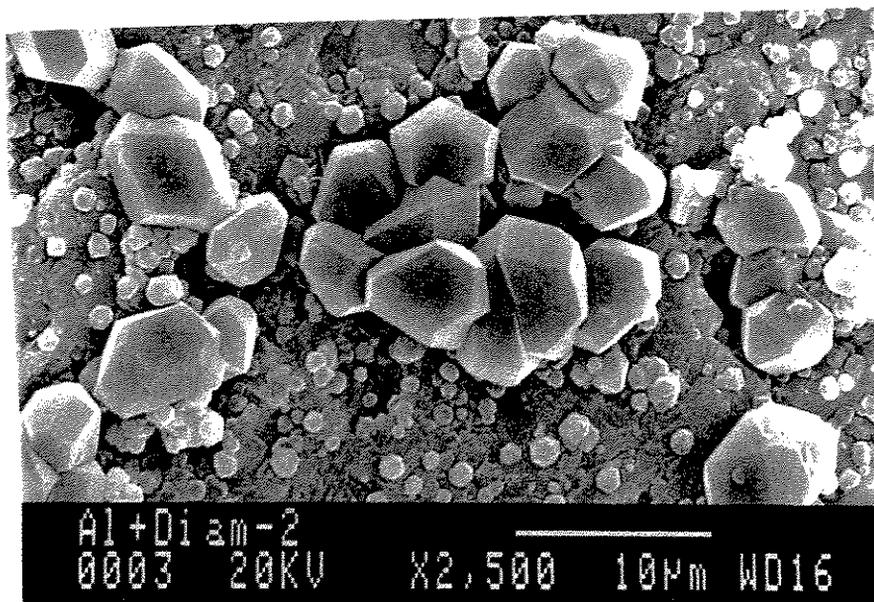


Fig. 65. Observação por MEV da morfologia da amostra 1.

A amostra 2, cuja deposição foi realizada com um fluxo menor de gases de entrada produz um filme de diamante demonstrado na Fig. 66.

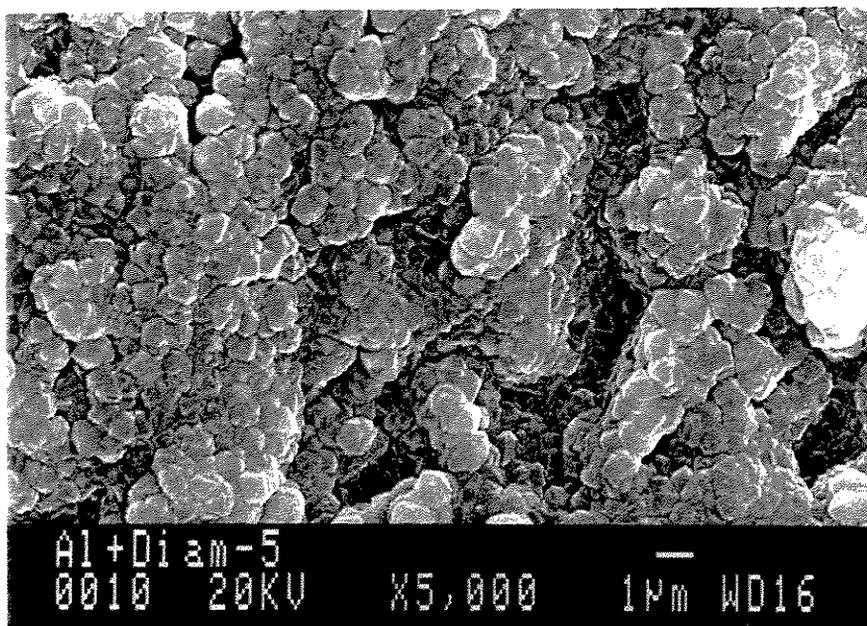


Fig. 66. Observação por MEV da morfologia da amostra 2.

Nota-se nessa condição de deposição, a formação uniforme de grãos menores, coalescidos e uniformemente distribuídos. Portanto, nessa condição de deposição há a formação de uma camada uniforme e totalmente recoberta. Pode-se verificar dessa forma, que fluxos menores aumentam a taxa de nucleação e fluxos maiores, melhoram a taxa de crescimento dos grãos. Nota-se também, neste caso uma melhor cristalização onde existem defeitos no substrato.

A partir dos difratogramas das amostras obtidas por filamento quente, foram obtidos os valores do deslocamento angular do perfil de difração ($\Delta 2\theta$) e do alargamento à meia altura (β_c) do diamante no plano (111). Os dados obtidos estão listados na Tabela 16.

Tabela 16. Variação do deslocamento angular e da largura do perfil de difração de raios-X nas amostras 1 e 2 nas deposição de filmes de diamante por filamento quente.

Amostra	Substrato	$\Delta 2\theta$ [°]	β_c [°]
1	placa de alumina	-0,1	0,5
2	placa de alumina	-0,1	0,6

A análise da tensão residual nesta amostras foi realizada com a mesma metodologia utilizada na análise de tensões das amostras oxi-acetilênicas, obtendo-se o valor do alargamento do perfil de difração devido à tensão (β_t), a deformação devido à tensão residual intrínseca ($\Delta d/d$), e a deformação devido à tensão residual térmica ($\Delta d/d$)_t, apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Deformação devido à tensão residual intrínseca e térmica nas amostras 1 e 2.

Amostra	$-(\Delta d/d)_i$ (10^{-3})	$-\Delta d/d_t$ (10^{-3})	$-\Delta d/d_{TOTAL}$ (10^{-3})
1	6	2	8
2	9	2	11

Apesar da amostra 2 apresentar um filme contínuo e amostra 1 somente grãos espalhados, não se obtém uma variação em $(\Delta d/d)_t$ entre as amostras. Um fator que pode explicar este comportamento é a observação realizada no estudo de May e seus colaboradores^[72] que verificaram que na superfície do Al_2O_3 não se forma uma camada de carbetos, como acontece na deposição de diamante em outros substratos como por exemplo é o caso do silício.^[72] Ou seja, não há uma interação química dos átomos de carbono no filme de diamante na estrutura do substrato de Al_2O_3 . Eles observaram que a nucleação do diamante sobre uma superfície de Al_2O_3 tem início nas regiões do substrato onde hajam falhas ou fendas. Concluíram também, que a formação de um filme contínuo de diamante sobre um substrato de Al_2O_3 ocorre pelo crescimento lateral dos grãos ancorados ao substrato. Como se verifica no MEV da Fig. 65, há realmente, uma maior quantidade de cristais depositados na região da superfície onde há uma falha. Portanto,

para a deposição em Al_2O_3 , a tensão térmica que surge no processo de resfriamento, devido à diferença do coeficiente de expansão térmico entre o filme e o substrato, não apresenta diferença significativa entre um filme contínuo e grãos espalhados aleatoriamente.

Observando-se agora, a deformação devido à tensão residual intrínseca $(\Delta d/d)_i$, observa-se que o filme de diamante da amostra 2 possui maior deformação, pois neste caso a formação de um filme contínuo e mais espesso torna-se mais susceptível às tensões não uniformes geradas na estrutura do filme de diamante.

Em uma variação do método de deposição por filamento quente, foram realizadas deposições de filmes de diamante utilizando-se como fonte de carbono, vapor de etanol arrastado com H_2 . Variando-se o tempo de deposição foram obtidos filmes de diamante das amostras 3, 4 e 5, listadas na Tabela 18.

Tabela 18. Amostras 3, 4 e 5 de deposição de filmes de diamante.

parâmetros	condição 3	condição 4	condição 5
substrato	placa de alumina	placa de alumina	alumina aspergida
tempo de deposição (horas)	2,5	4	3
distância filamento/substrato (mm)	6	6	6
corrente no filamento (A)	12,8	13,0	12,5
temperatura no substrato ($^{\circ}\text{C}$)	900	950	900
fluxo de H_2	100	100	100
pressão do etanol (Torr)	550	550	550
pressão no reator (Torr)	20	20	20

Considerando-se as amostras 3 e 4, pode-se verificar nas Figs. 67 e 68, que com o aumento do tempo de deposição além de um aumento na temperatura de 50°C , houve um grande aumento na densidade de nucleação. Na amostra 3 pode-se verificar também, melhor nucleação em regiões de defeitos superficiais do substrato. Já na Fig. 68 que apresenta o MEV da amostra 4, não se pode verificar diferenças na

densidade de nucleação por se tratar de um filme contínuo e que apenas acompanha as ondulações da superfície do substrato.

Comparando-se agora, a deposição realizada na superfície irregular da alumina aspergida demonstrada na Fig. 69, pode-se notar a presença de uma grande quantidade de pequenos grãos de cerca de 1 μm , com a presença também, de alguns grãos de cerca de 3 μm , com superfícies altamente facetadas, verificando-se portanto, a possibilidade de obtenção de filmes de diamante sobre superfícies de alumina obtida por aspersão térmica a plasma.

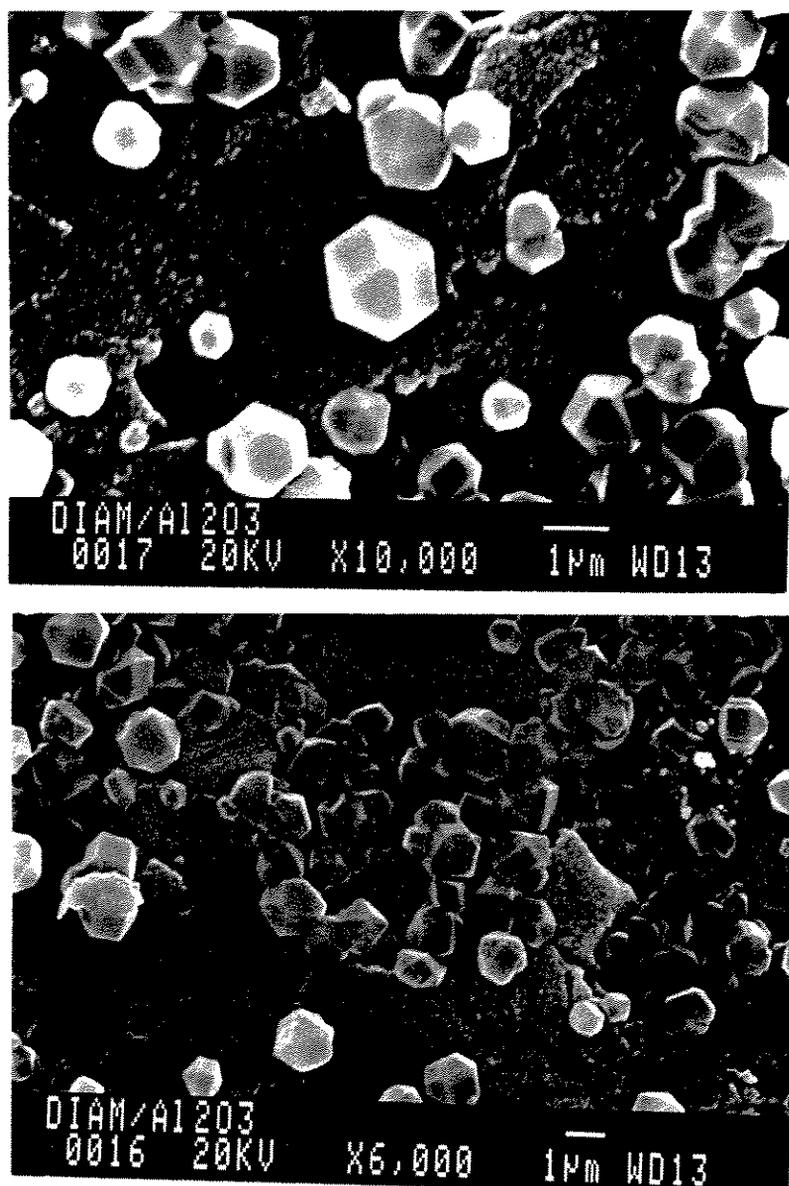


Fig. 67. Observação por MEV da morfologia da amostra 3: temperatura de deposição de 900°C, tempo de deposição de 2,5 horas, substrato de alumina.

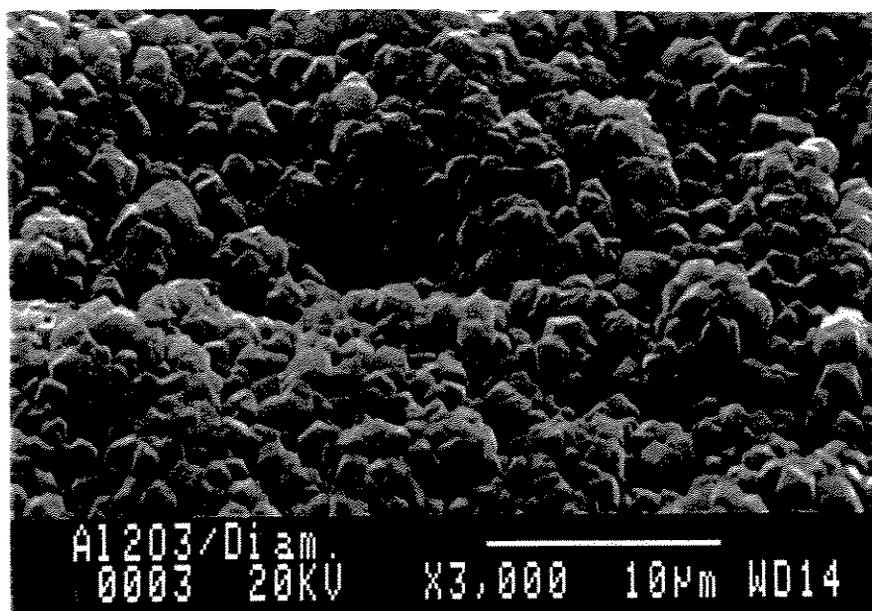
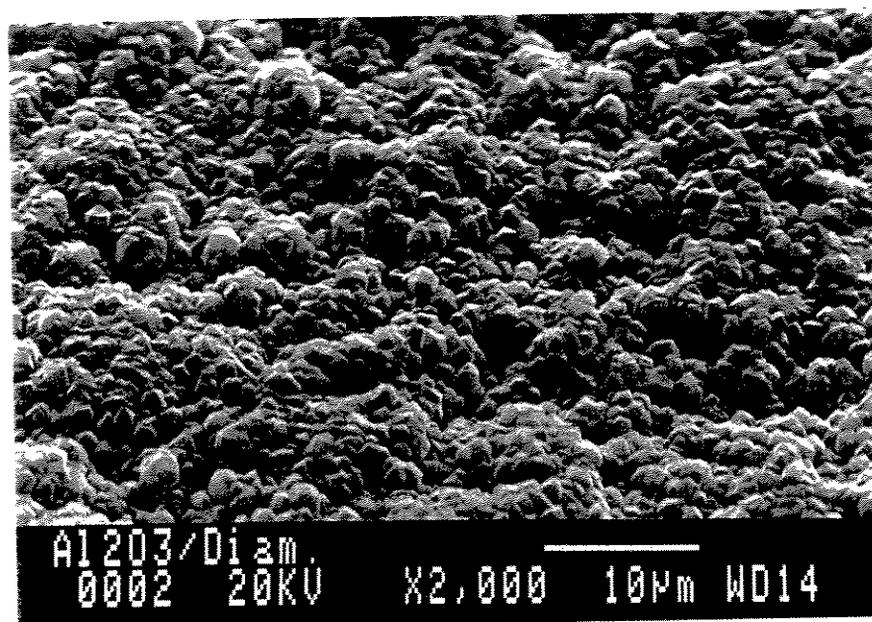


Fig. 68. Observação por MEV da morfologia da amostra 4: temperatura de deposição de 950°C, tempo de deposição de 4 horas, substrato de alumina.

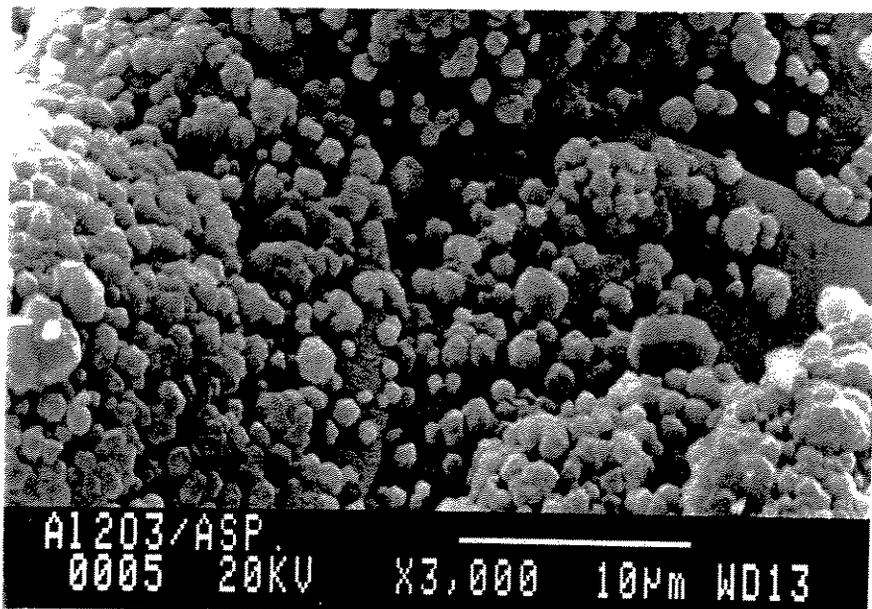
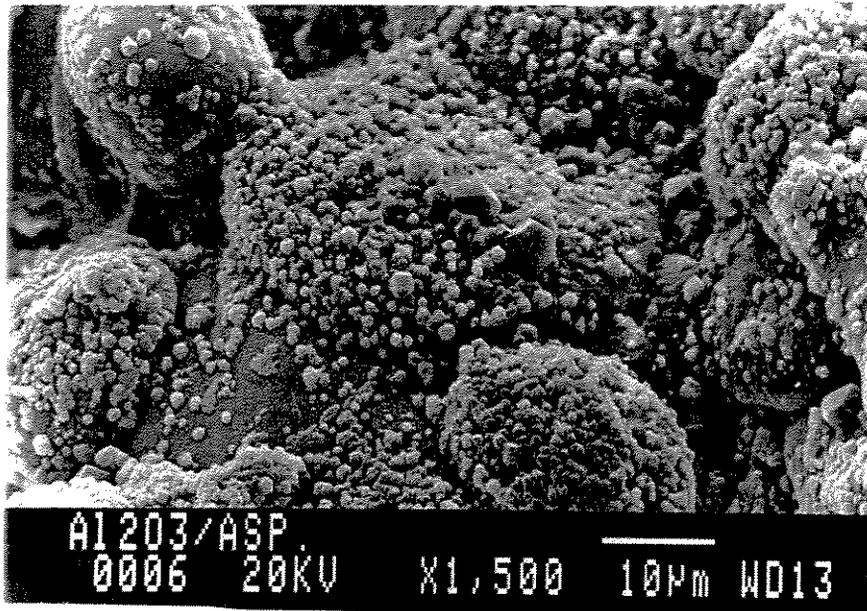


Fig. 69. Observação em MEV da morfologia da amostra 5: temperatura de deposição de 900°C, tempo de deposição de 3 horas, substrato de alumina aspergida.

A partir dos difratogramas de raios-X das amostras 3, 4 e 5, foram obtidos os valores do deslocamento angular do perfil de difração ($\Delta 2\theta$) e do alargamento à meia altura (β_e) do diamante no plano (111). Os dados obtidos estão listados na Tabela 19.

Tabela 19. Variação do deslocamento angular e da largura do perfil de difração de raios-X nas amostras 3, 4 e 5 nas deposição de filmes de diamante por filamento quente.

Amostra	Substrato	$\Delta 2\theta$ [°]	β_e [°]
3	placa de alumina	-0,2	0,6
4	placa de alumina	-0,1	0,5
5	alumina aspergida	-0,2	0,5

A análise da tensão residual nesta amostras foi realizada com a mesma metodologia utilizada na análise de tensões das amostras oxi-acetilênicas, obtendo-se o valor da deformação devido à tensão residual intrínseca $(\Delta d/d)_i$ e a deformação devido à tensão residual térmica $(\Delta d/d)_t$, apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Deformação devido à tensão residual intrínseca e térmica nas amostras 3, 4 e 5.

Amostra	$-(\Delta d/d)_i (10^{-3})$	$-\Delta d/d_t (10^{-3})$	$-\Delta d/d_{TOTAL} (10^{-3})$
3	9	4	13
4	6	2	8
5	6	4	10

Comparando-se a variação da deformação $(\Delta d/d)_i$ na rede cristalina devido à tensão residual intrínseca com a variação da deformação $(\Delta d/d)_t$ devido à tensão residual térmica, nas amostras 3, 4 e 5, nota-se que os seus valores possuem uma

grandeza de cerca de 10^{-3} , sendo portanto uma ordem de grandeza menor que a deformação obtida nas deposições oxi-acetilênicas. Verifica-se contudo, que a variação nas deformações ocorridas nas amostras 3, 4 e 5 não possuem uma correlação direta com a cristalinidade do filme. Deve-se levar em conta que o substrato de Al_2O_3 utilizado não sofre interação química com o filme depositado, como discutido anteriormente. Ou seja, a deformação ocorrida na rede cristalina do filme não está tão associada às diferenças de parâmetro de rede entre o filme e o substrato, sendo que a fraca aderência do filme de diamante ao substrato de alumina é função da não interação química entre eles^[72].

Através destes dados foi possível, então, comparar a deformação dos cristais de diamante sofrida nas técnicas de deposição utilizadas por chama oxi-acetilênica e por filamento quente. Nota-se que a deposição oxi-acetilênica produz filmes com maior quantidade de impurezas e material amorfo, apresentando uma maior deformação em sua rede cristalina. Apesar da deformação aumentar com o aumento da cristalinidade, neste caso as amostras obtidas por chama oxi-acetilênica que possuem menor cristalinidade apresentam maior deformação. Talvez isto possa ser explicado pelo fato de que a grande quantidade de material amorfo das amostras oxi-acetilênicas encontrem-se entre os cristais presentes, e nas amostras obtidas por filamento quente, as impurezas e o material amorfo existente encontrem-se retido no retículo cristalino. Isto está baseado no fato de que nas amostras obtidas por deposição oxi-acetilênica, obteve-se maior largura (FWHM) do perfil de difração do diamante (111) e menor valor da razão fase diamante / fase carbono amorfo em comparação com os valores obtidos para as amostras obtidas por filamento quente. Nas amostras oxi-acetilênicas, foram obtidos valores de cerca de $0,8^\circ$ para a largura (FWHM) do perfil de difração do diamante (111) e uma razão altura de pico / altura de linha de base variando entre 0,3 a 2,6. Nas amostras obtidas por filamento quente os valores foram de cerca de $0,5^\circ$ para o FWHM do perfil de difração do diamante (111) e uma razão altura de pico / altura de linha de base de cerca de 5,5.

Utilizando-se a eq. 10^[54], calculou-se o valor da tensão residual térmica (σ)_t e comparou-se com os dados obtidos na literatura.

$$\sigma = E \left[\left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{diamante}} - \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{substrato}} \right], \quad (\text{eq. 10})$$

onde E é o módulo de Young (para o diamante policristalino $E = 1230 \text{ GPa}$), $(\Delta d/d)_{\text{diamante}}$ é a deformação na rede cristalina do diamante e $(\Delta d/d)_{\text{substrato}}$ é a deformação na rede cristalina do substrato.

Como se pode verificar nos difratogramas das Figs. 63 e 64, os perfis de difração do substrato de Al_2O_3 não sofreram variação perceptível em sua posição angular após a deposição do filme de diamante, o que pode ser explicado pelo fato do substrato de alumina não sofrer uma interação química com o filme de diamante^[72], fazendo com que a camada superficial do substrato que se encontra tensionada na interface com o filme depositado apresente pouca contribuição na difração dos raios-X, em comparação com as camadas do substrato mais profundas que não encontram-se deformadas. Assim sendo, a variação de $(\Delta d/d)_{\text{substrato}}$ para este caso, foi considerada insignificante. Dessa forma, a deformação $(\Delta d/d)_t$ para as amostras 1 a 5 depositadas por filamento quente, que apresentaram valores de $-2 \cdot 10^{-3}$ e $-4 \cdot 10^{-3}$ (Tabelas 17 e 20), correspondem a valores de tensão residual térmica $(\sigma)_t$ de $-2,5$ e $-4,9 \text{ GPa}$, respectivamente. O valor obtido na literatura foi de $-0,5 \text{ GPa}$, para um filme de diamante crescido em substrato de silício por plasma induzido por microondas, mas uma vez que a tensão residual térmica surge devido à diferença de coeficiente de expansão térmica (α) entre o filme de diamante e o substrato, este aumento no valor de σ pode ser explicável, uma vez que a diferença entre o α do diamante e do silício é menor que a diferença entre o α do diamante e da alumina ($\alpha_{\text{diamante}} = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{silício}} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{\text{alumina}} = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Portanto, o fator $(\Delta d/d)_{\text{substrato}}$ embora não tenha sido perceptível na medida, está presente, e explica o elevado valor de σ_t obtido (por não ter sido usado na expressão da equação 10).

5.2. Parte 2 - Diamante Monocristalino

O estudo da tensão residual em diamante monocristalino foi realizado com a técnica de goniometria e topografia de difração de raios-X, conforme descrito no item 4.4.3.3., no equipamento D-MAX 2200. As três amostras com deposições de filmes

de diamante de diferentes espessuras foram analisadas por este método, sendo que para as amostras DM-1 e DM-2, utilizou-se o arranjo não-paralelo (+,-) de dupla reflexão, utilizando-se o diamante (111) na geometria de reflexão (caso Bragg). A amostra DM-3, por sua vez, foi analisada tanto com o arranjo não-paralelo como também com o arranjo quase-paralelo (+,-), conforme descrito na CAP 4^[96,97].

Através da técnica de goniometria de raios-X foram obtidos os “rocking curves”, tanto do lado do substrato como do lado do filme + substrato. Realizou-se uma análise comparativa da qualidade e da presença de tensões na superfície do diamante monocristalino com e sem a deposição do filme nas amostras apresentadas, através das medidas da largura à meia altura das curvas obtidas.

A topografia de difração de raios-X nos fornece imagens com correspondência espacial da amostra analisada. Esta técnica foi utilizada para a visualização da distribuição de defeitos e tensões nas amostras de diamante.

5.2.1. Amostra DM-1

A amostra DM-1, que possui a deposição de um filme de diamante com espessura de 2 μm , apresentou o “rocking curve” da Fig. 70.

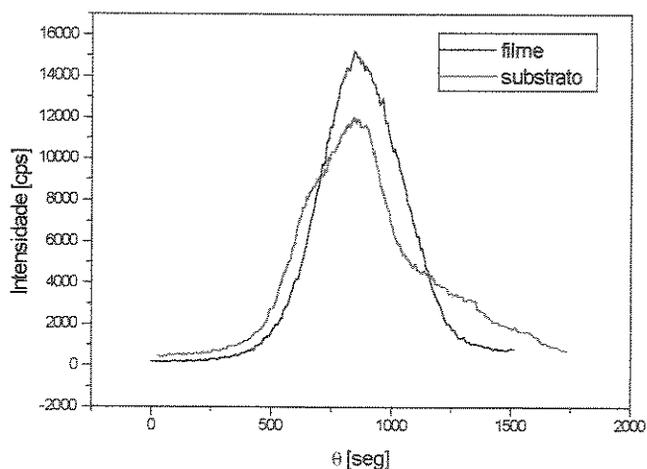


Fig 70. “Rocking curve” do lado do filme+substrato e do lado do substrato da amostra DM-1, diamante (111).

Através dos “rocking curves” do substrato e do filme + substrato da Fig 70, verifica-se que a curva do filme+substrato apresenta melhor simetria em comparação com a curva do substrato, indicando que o filme de diamante de 2 μm , apresenta uma melhora na qualidade do material e um aumento na refletividade. Estimando-se a largura máxima à meia altura (FWHM - “Full Width at Half-Maximum”), a partir do “rocking curve” tanto para a curva do substrato como para a curva do filme+substrato, obteve-se 418 segundos de arco para o substrato e 395 segundos de arco para o filme+substrato. O fato do valor de FWHM obtido para o lado da amostra com o filme depositado ser menor que o valor de FWHM obtido para o lado do substrato pode ser correlacionado com a melhora na perfeição do filme depositado, mesmo levando em consideração o efeito da tensão residual gerado na sua interface com o substrato. Este efeito pode também estar relacionado à melhor qualidade na superfície do substrato do lado de deposição, como pode-se observar na MO da Fig 29, em comparação com a superfície da face oposta. Conforme a análise de tensão residual realizada ao longo deste trabalho, a presença de tensão residual intrínseca causa um alargamento no perfil de difração e portanto, não foi possível a quantificação da tensão criada na interface entre o filme e o substrato (ocasionada pela diferença do parâmetro de rede existente entre ambos) através deste método. Entretanto, através das medidas dos “rocking curves”, foram obtidos valores semi-quantitativos de tensão, como demonstrados na Tabela 21. Pelas imagens topográficas obtidas observadas nas Figs. 71, 72, 73 e 74 verifica-se realmente a grande quantidade de defeitos presentes no material que apresenta uma grande heterogeneidade na imagem, a ponto de obtermos a imagem topográfica em regiões parciais da amostra. Observa-se também que tal heterogeneidade é transmitida ao filme depositado que também apresenta imagens parciais da superfície da amostra ao longo de diversas posições angulares do “rocking curve” (Figs 71 e 72).

Utilizando-se uma fenda ajustável, foi feita uma análise da amostra em regiões selecionadas, tendo sido obtidos “rocking curves” de 6 secções pelo lado do filme, o que possibilitou a quantificação da não-homogeneidade da amostra (Fig. 75). As imagens topográficas correspondentes para cada posição das regiões selecionadas são apresentadas na Fig. 75 (a), e os respectivos valores da largura à meia-altura (FWHM) dos “rocking curves” de cada área selecionada, na Fig. 75 (b).

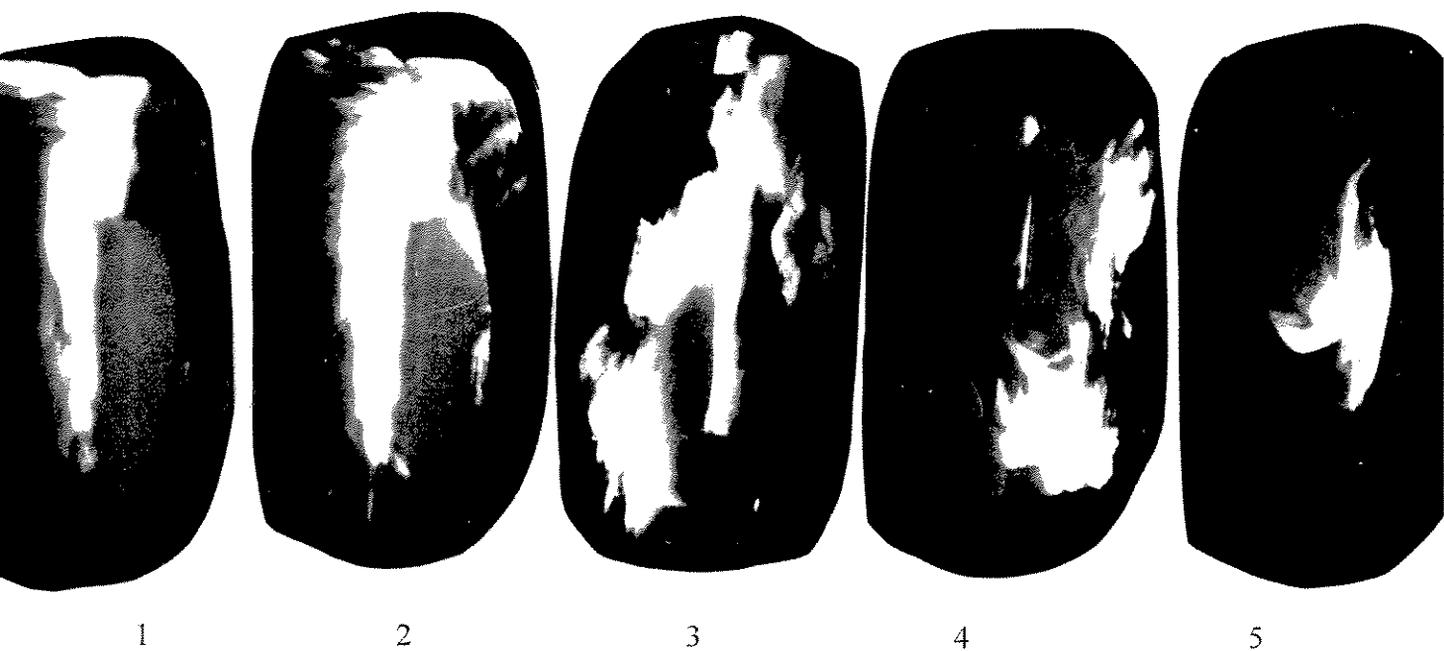
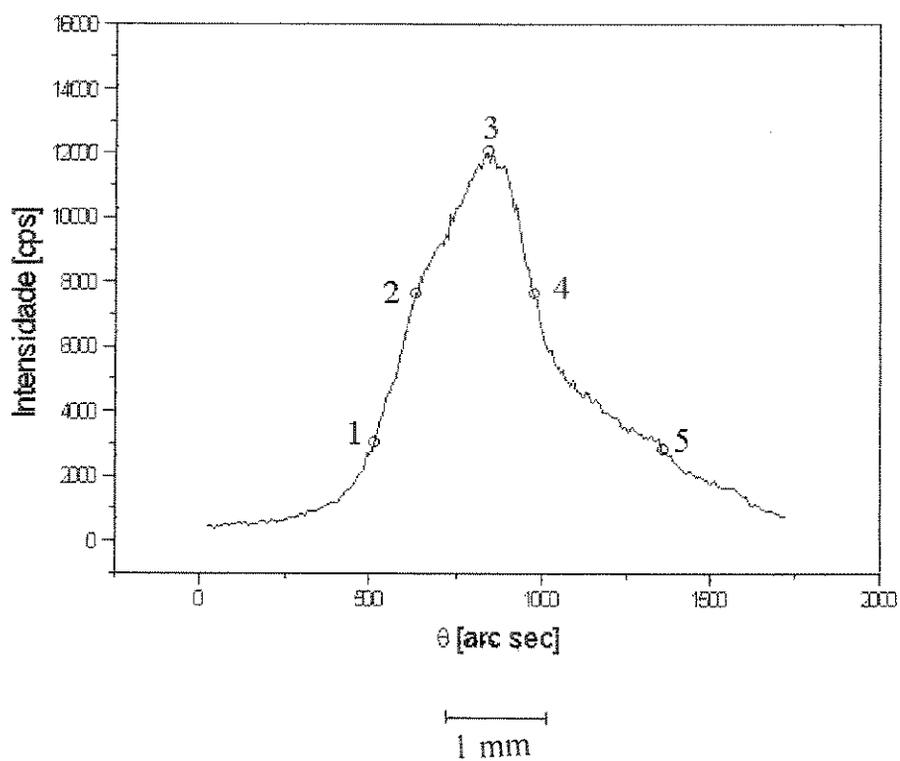


Fig. 71. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do substrato da amostra DM-1, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme perpendicular à direção do feixe difratado.

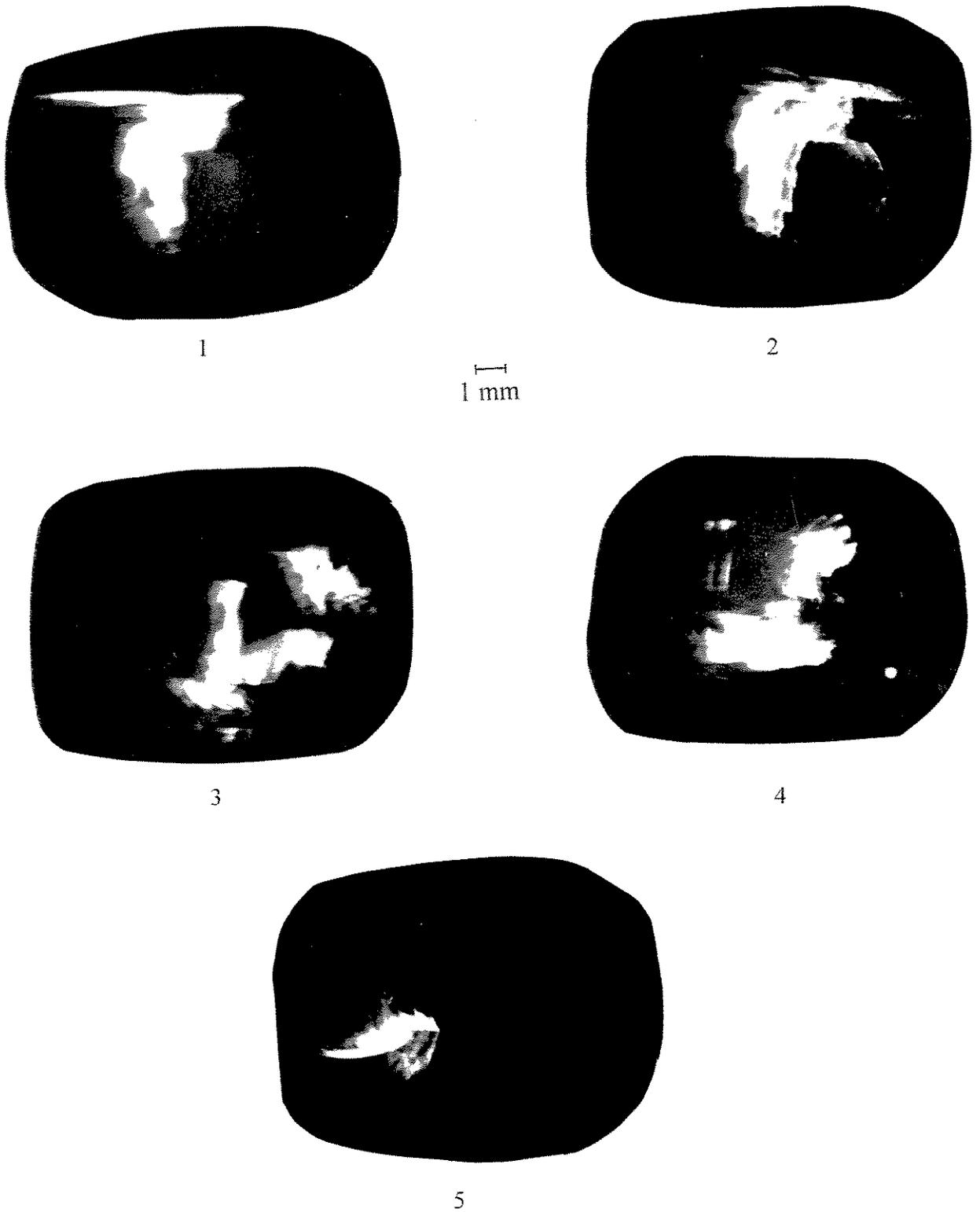


Fig.72. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do substrato da amostra DM-1, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme paralelo à direção do feixe difratado.

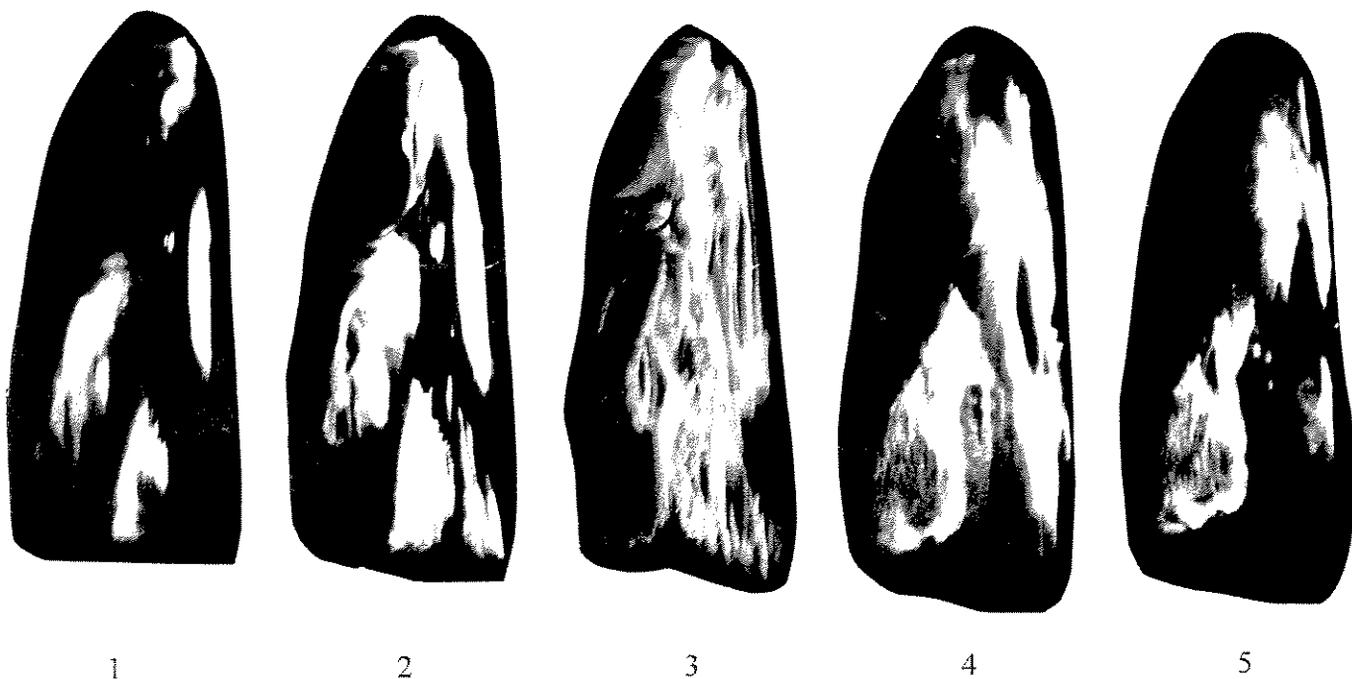
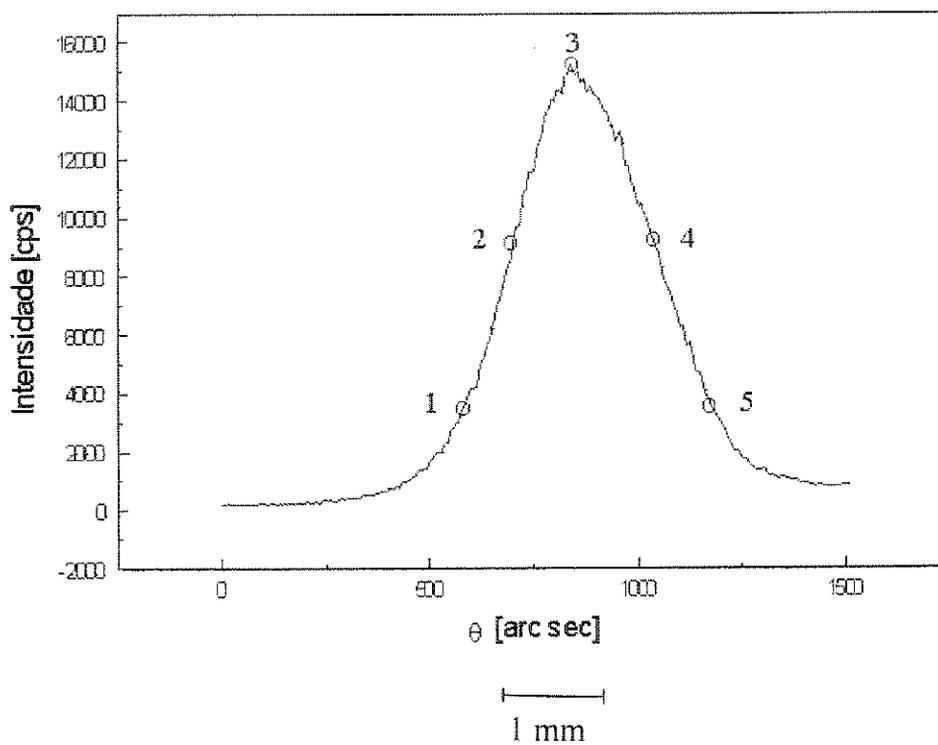


Fig.73. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do filme da amostra DM-1, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme perpendicular à direção do feixe difratado.

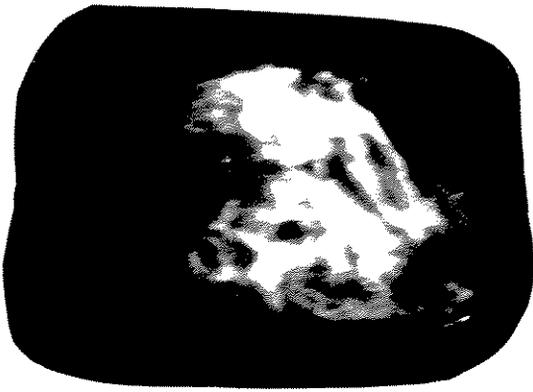


1

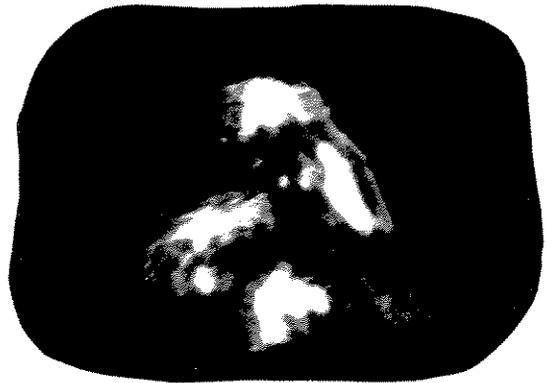


2

1 mm



3



4



5

Fig.74. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do filme da amostra DM-1, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme paralelo à direção do feixe difratado.

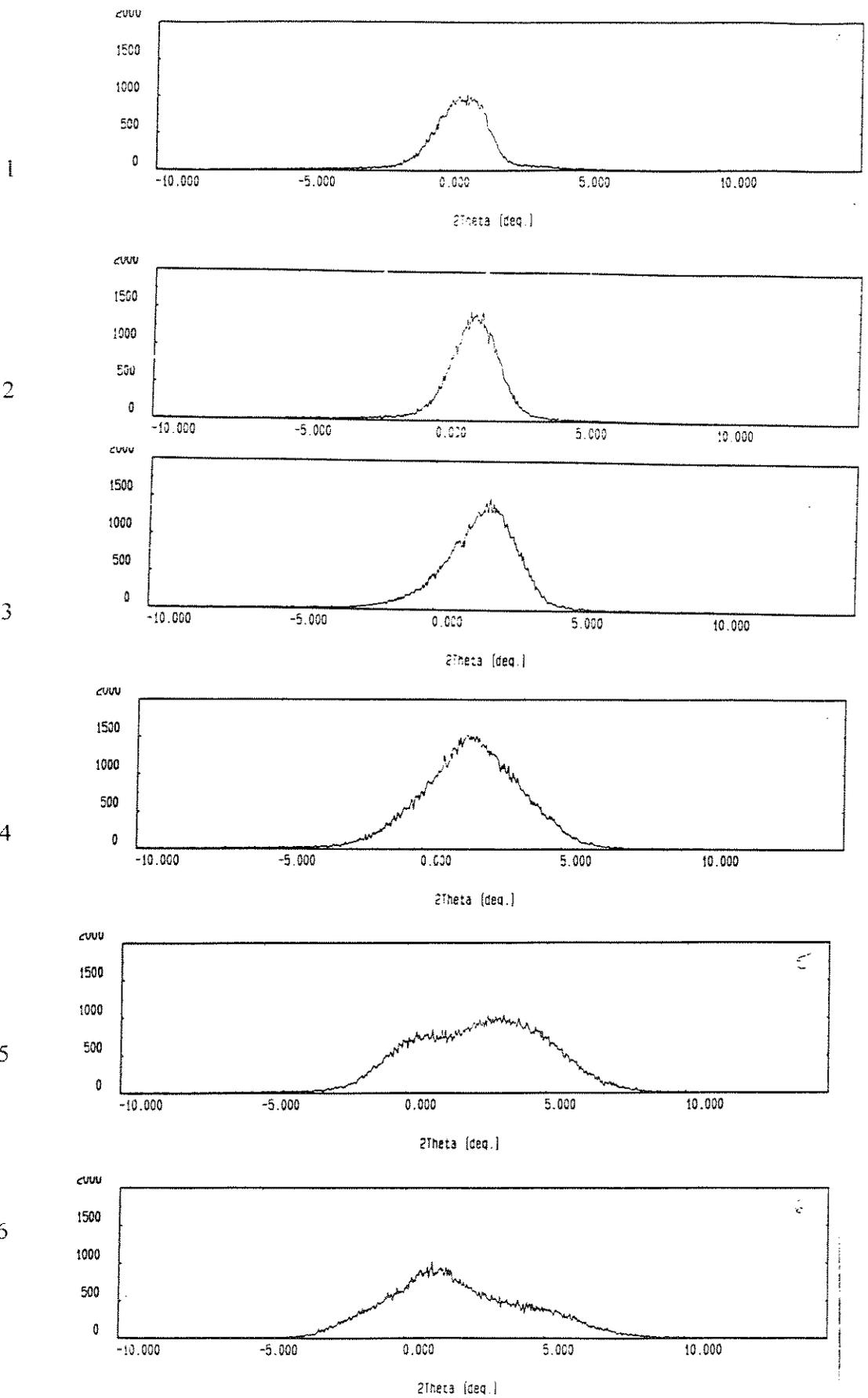
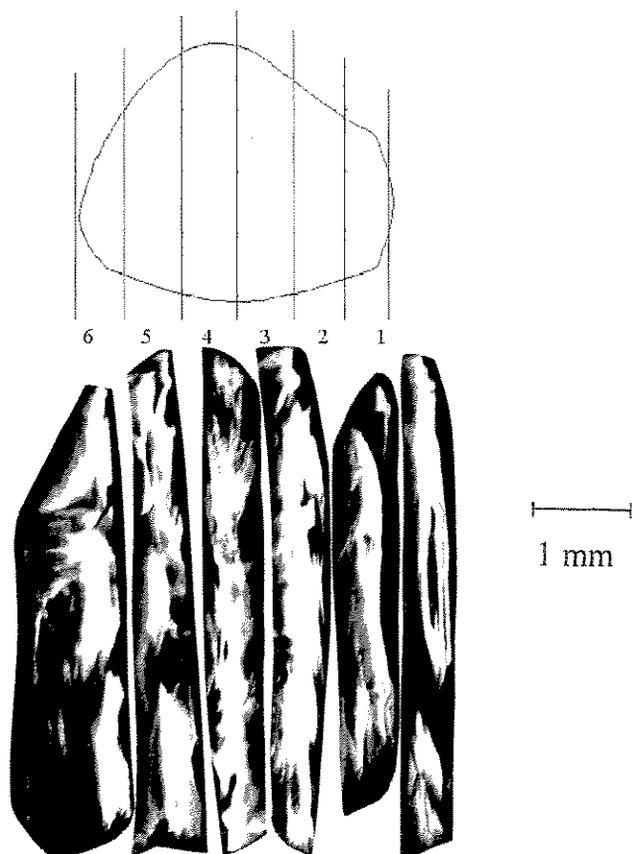
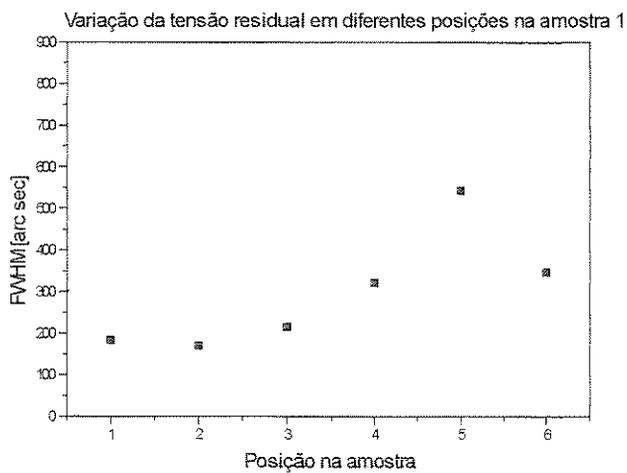


Fig.75. "Rocking curves" em áreas adjacentes da face (111) do lado do filme de diamante (amostra DM-1). A região 2 apresenta melhor perfeição.



(a)



(b)

Fig.76. (a) Imagem topográfica do lado do filme em áreas selecionadas e obtidas com o filme perpendicular ao feixe difratado de raios-X (amostra DM-1)

(b) Largura à meia-altura (FWHM) obtida a partir dos perfis de difração (“rocking curves”).

5.2.2. Amostra DM-2

A amostra 2, que possui a deposição de um filme de diamante com espessura de $5\mu\text{m}$, apresenta o “rocking curve” (Fig. 77) obtido com um arranjo não paralelo (+,-).

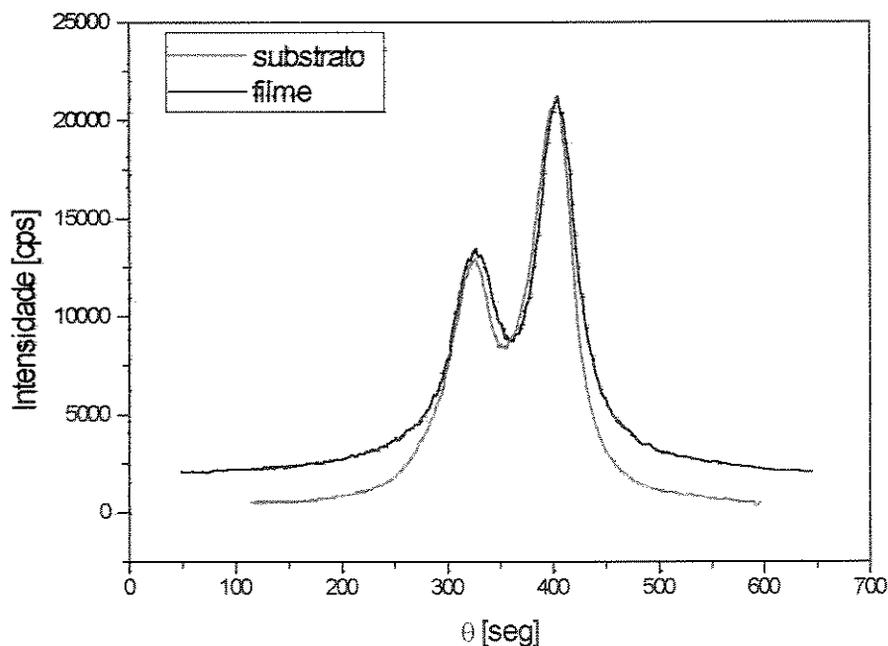


Fig. 77. “Rocking curve” do lado do filme+substrato e do lado do substrato da amostra DM-2, diamante (111).

Observando-se os “rocking curve” desta amostra, nota-se a melhor qualidade deste material em comparação com a amostra DM-1, pelo fato de neste caso, ter ocorrido a separação dos componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, o que não ocorreu na amostra DM-1. Devido a grande quantidade de defeitos existentes em DM-1, o efeito de alargamento do perfil de difração foi tão forte, a ponto de juntar a separação dos dois componentes da radiação de $\text{CuK}\alpha$. Comparando-se os “rocking curves” tanto do lado do filme como do substrato da amostra DM-2 (perfil $K\alpha_1$), a largura à meia altura é de 43 segundos de arco e de 51 segundos de arco para o filme e o substrato, respectivamente. Assim sendo, para uma deposição de um filme de $5\mu\text{m}$, também não foi possível a

quantificação da tensão criada na interface entre filme e substrato através desta técnica. As imagens topográficas das Figs. 78 e 79, que representam o substrato, demonstram que trata-se realmente de um substrato de melhor qualidade em comparação com a amostra DM-1, pois as imagens apresentam maior homogeneidade entre as regiões da amostra, porém notando-se ainda, uma heterogeneidade na distribuição dos defeitos, verificando-se inclusive, uma inversão da região de contraste, conforme a posição na curva onde foi obtida a a imagem topográfica sendo que as imagens topográficas obtidas nos diferentes pontos da curva representam a presença de defeitos em diferentes regiões.

Observando-se as topografias das Figs. 80 e 81 que representam o filme + substrato, pode-se notar uma maior homogeneidade na distribuição dos contrastes, em relação às topografias que representam o substrato (Figs. 78 e 79) sendo que as regiões claras são resultantes de regiões da amostra que difratam com maior intensidade. Dessa forma, verificou-se que a deposição de um filme de $5\mu\text{m}$ melhora a superfície do substrato. Através da análise por partes selecionadas da amostra, representada nas topografias da Fig. 83 (a) pode-se reconhecer a região que contém a maior concentração de tensão, resultando em um “rocking curve” mais alargado, o que está representado na região 5 da Fig 83 (b). A região de maior perfeição está representada na região 3 desta mesma figura.

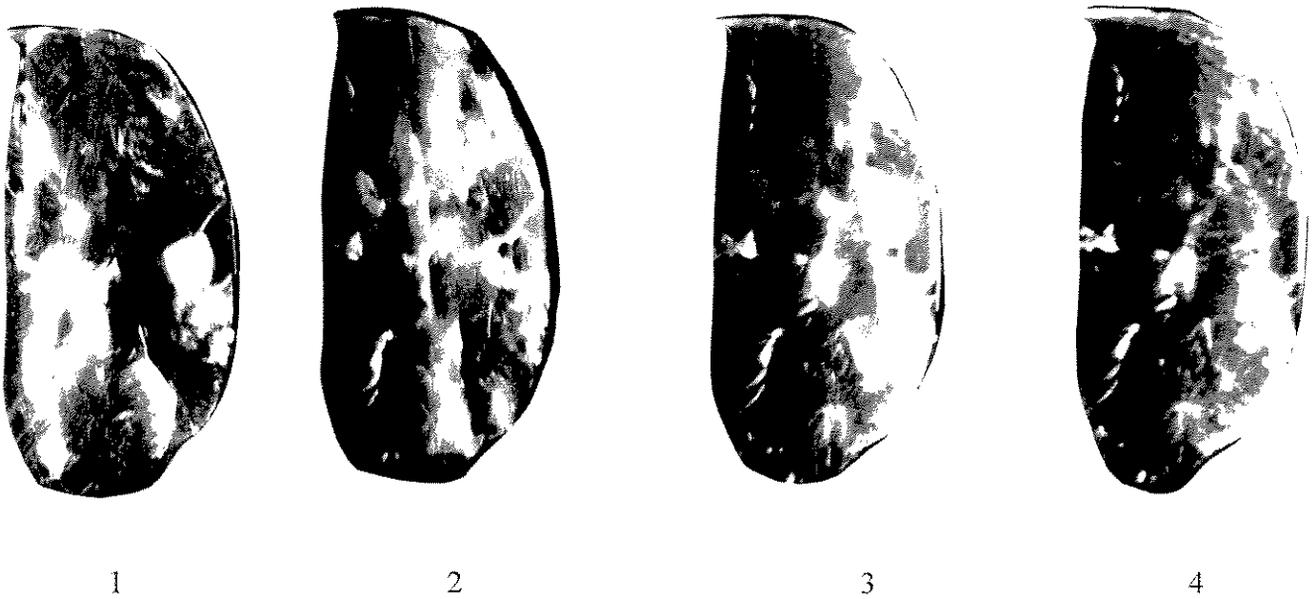
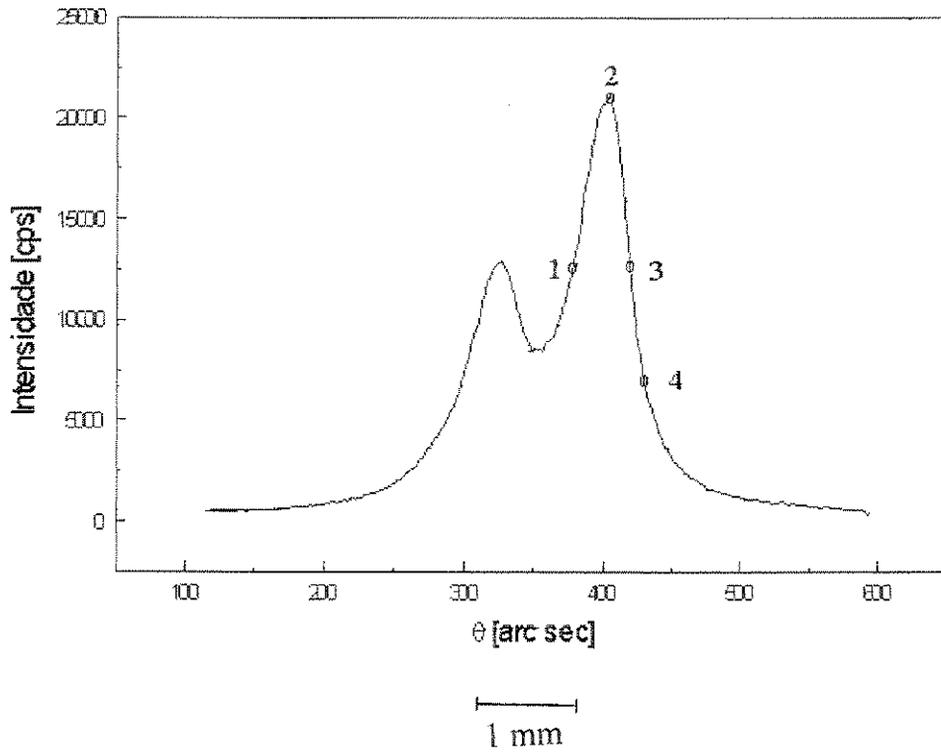
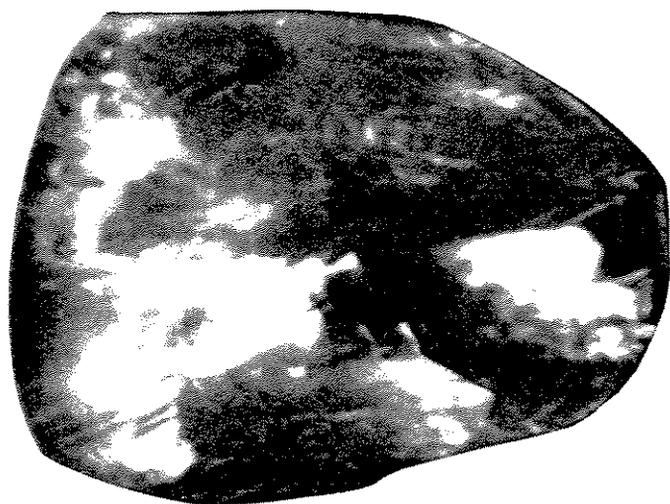


Fig. 78. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do substrato da amostra DM-2, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme perpendicular à direção do feixe difratado.



1

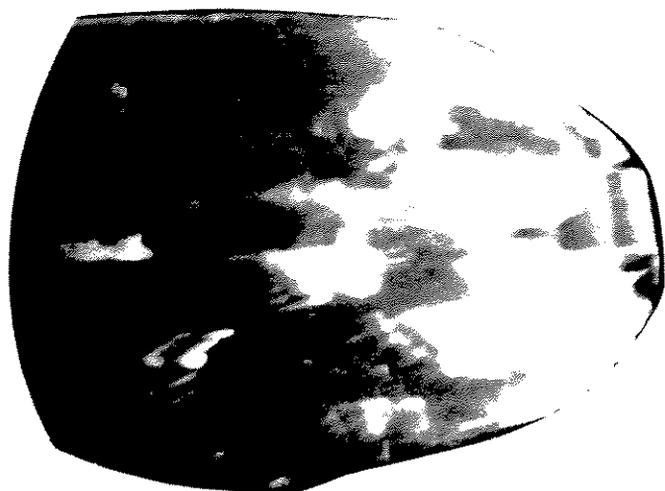
1 mm



2

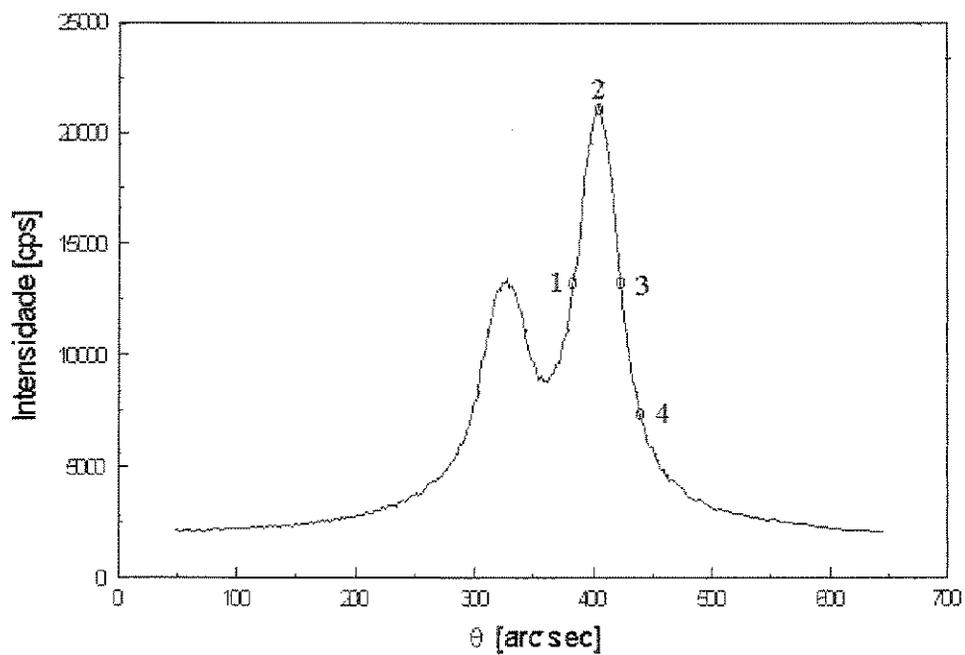


3



4

Fig 79. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do substrato da amostra DM-2, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme paralelo à direção do feixe difratado.



1 mm

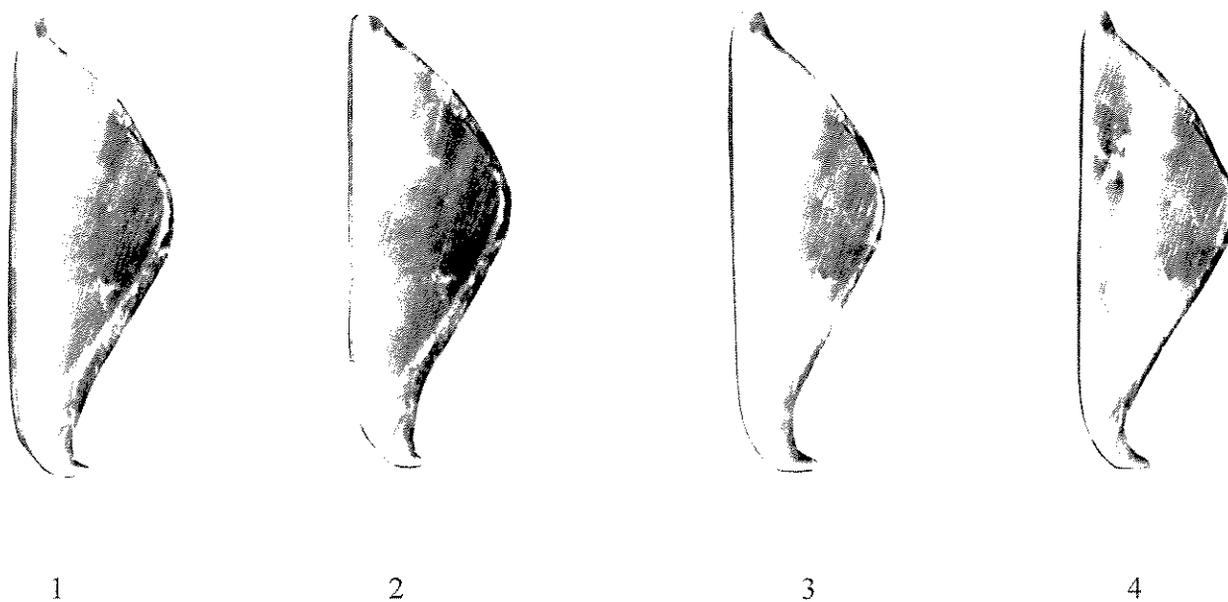


Fig. 80. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do filme da amostra DM-2, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme perpendicular à direção do feixe difratado.

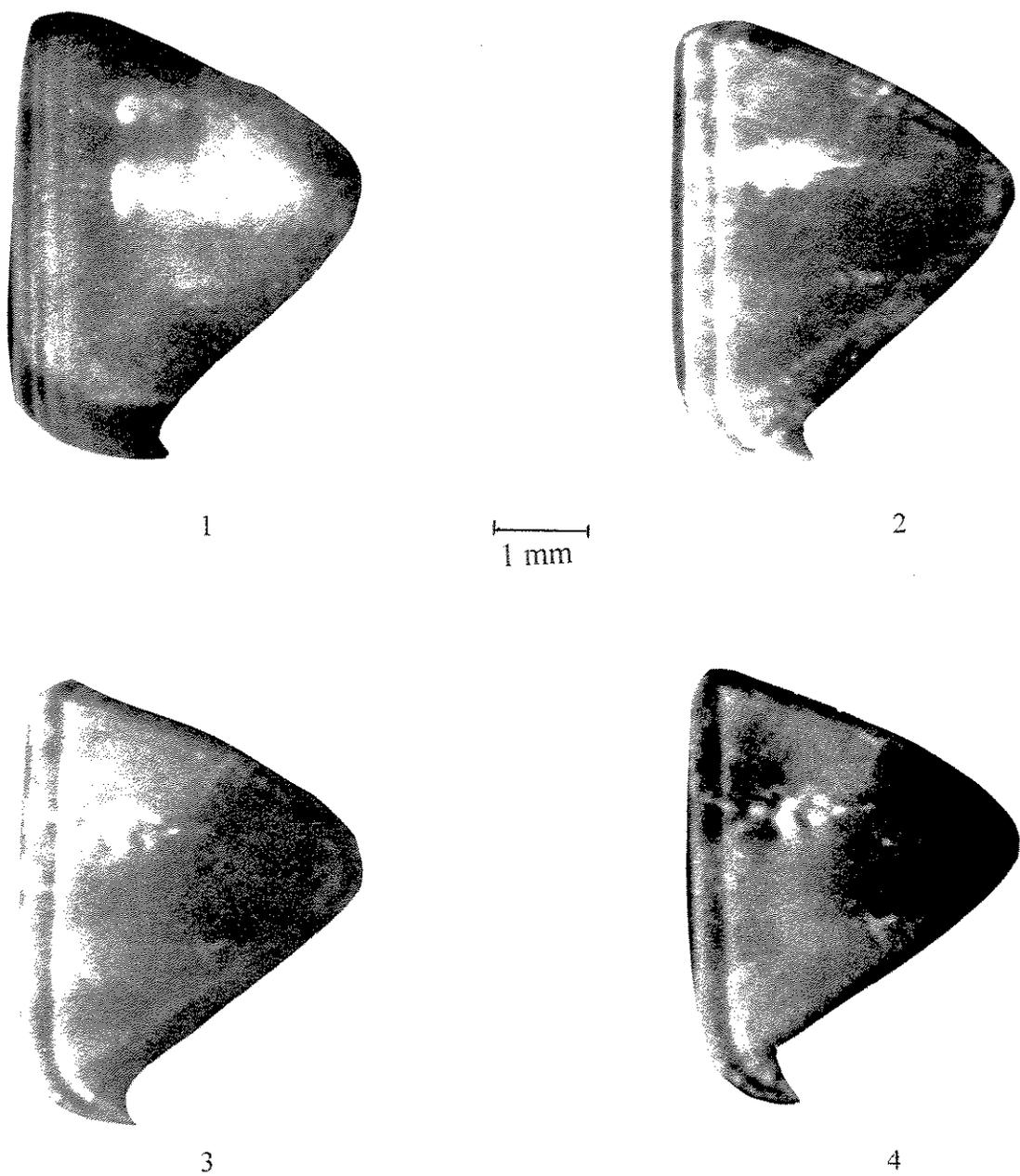


Fig. 81. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do filme da amostra DM-2, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme paralelo à direção do feixe difratado.

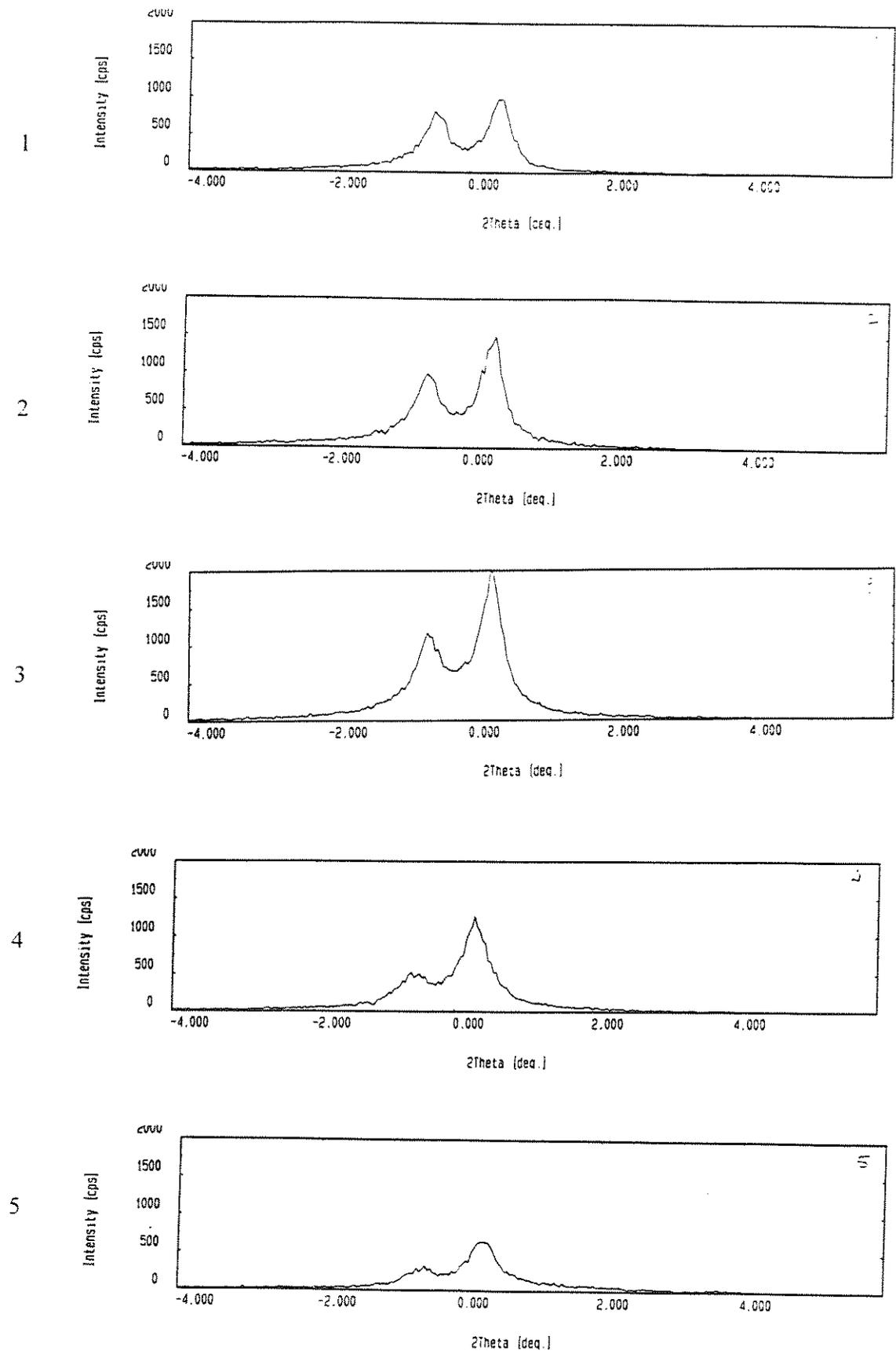
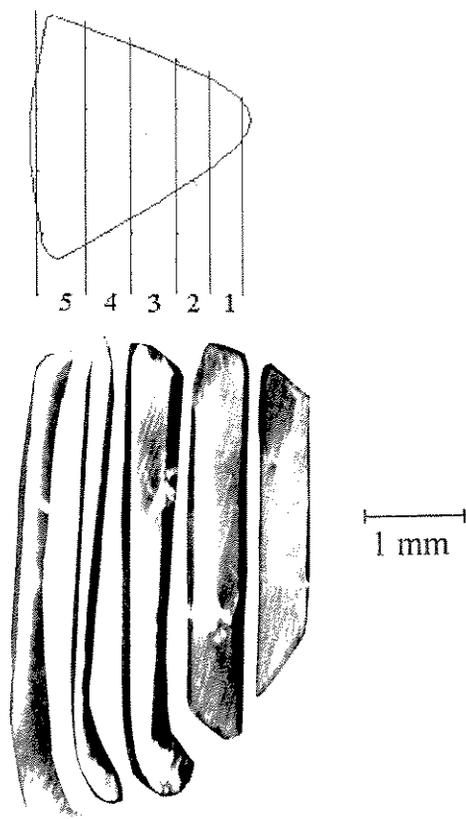
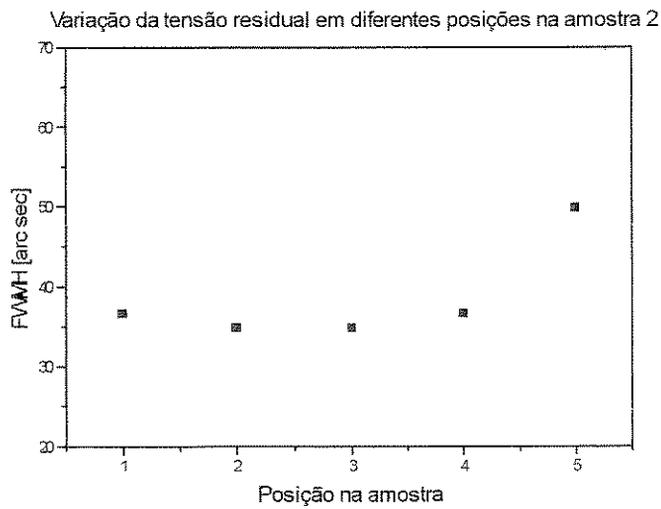


Fig 82. "Rocking curves" em áreas adjacentes da face (111) do lado do filme de diamante (amostra DM-2). A região 3 apresenta melhor perfeição.



(a)



(b)

Fig. 83. (a) Imagem topográfica do lado do filme em áreas selecionadas e obtidas com o filme perpendicular ao feixe difratado de raios-X (amostra DM-2)

(b) Largura à meia-altura (FWHM) obtida a partir dos perfis de difração (“rocking curves”).

5.2.3. Amostra DM-3

A amostra DM-3, que possui a deposição de um filme de diamante com espessura de 20 μm , apresenta o "rocking curve" obtido com um arranjo topográfico não paralelo da Fig 84.

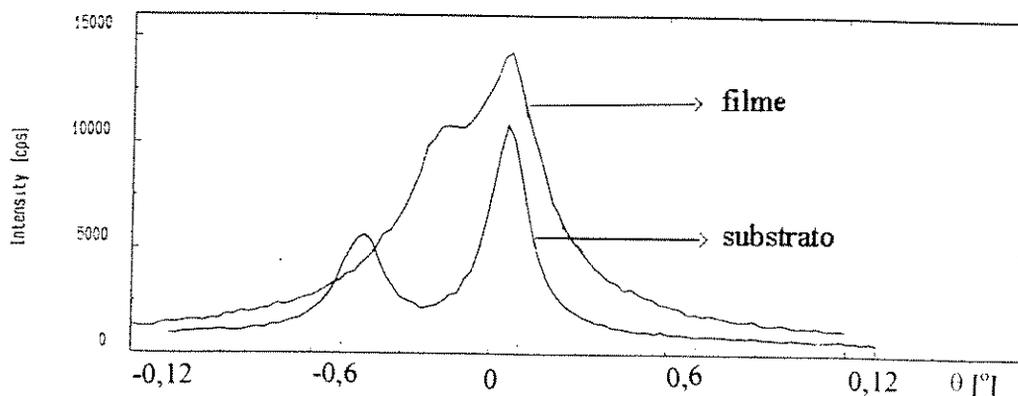
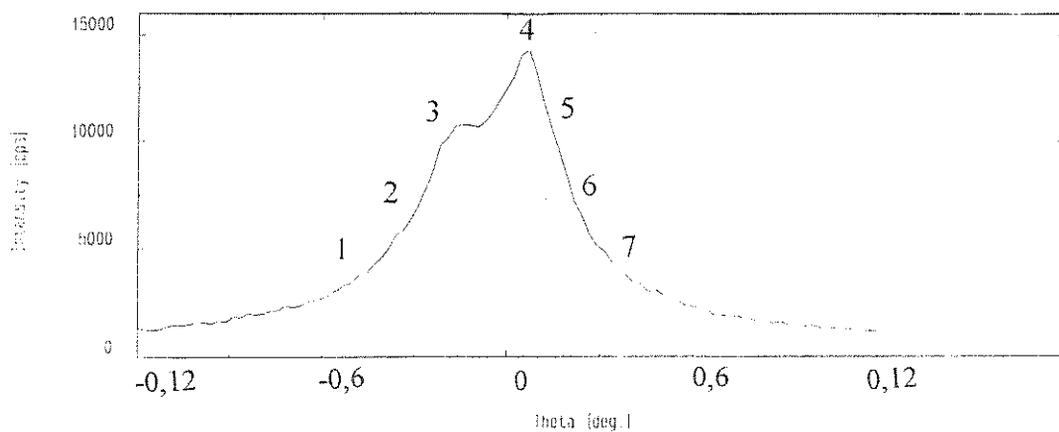
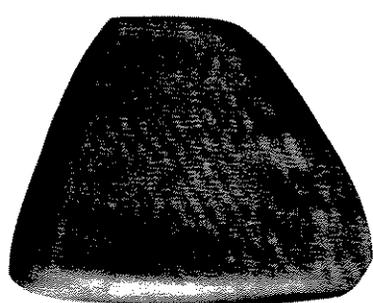


Fig 84. "Rocking curve" do lado do filme+substrato e do lado do substrato da amostra DM-3, diamante (111). Arranjo não-paralelo.

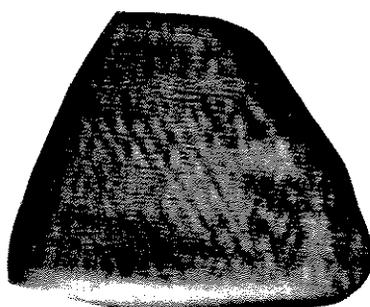
Através do "rocking curve" do substrato, pode-se verificar que trata-se de um substrato de boa cristalinidade, uma vez que foi possível a separação dos componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Observando-se o "rocking curve" do filme+substrato, nota-se um grande alargamento do perfil de difração em comparação com a curva do substrato. Obteve-se uma largura à meia altura para o substrato de 33 segundos de arco e para o filme+substrato de 117 segundos de arco, o que se deve ao fato do filme depositado de 20 μm possuir uma forte tensão residual. As topografias obtidas do lado do filme da amostra DM-3 estão demonstradas na Fig. 85 onde podemos notar que as imagens obtidas nas posições 1, 2 e 3 apresentam maior nitidez nas linhas de trincamento em comparação com as imagens das posições 4, 5, 6 e 7. Uma explicação para este resultado é a correspondência das imagens das posições 1, 2 e 3 representar a contribuição do filme trincado, e o lado do "rocking curve" onde foram obtidas as imagens das posições 4, 5, 6 e 7, representar a contribuição do substrato.



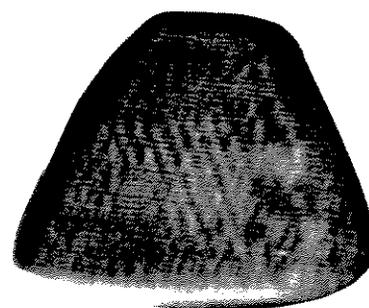
1 mm



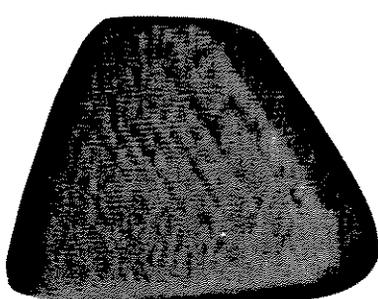
1



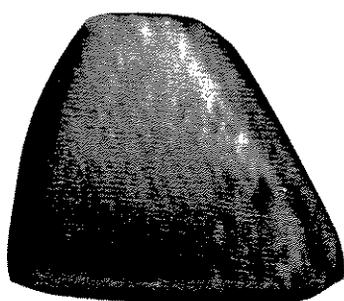
2



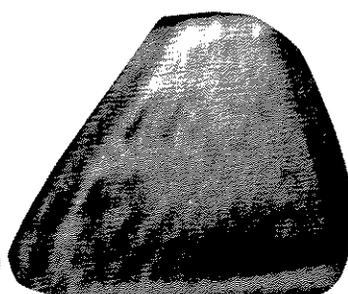
3



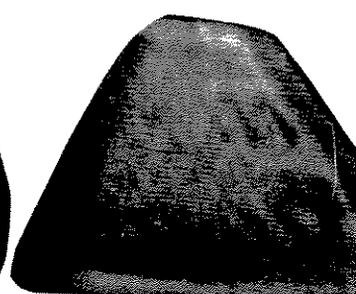
4



5



6



7

Fig. 85. Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do filme da amostra DM-3, obtidas nas posições angulares ao longo do "rocking curve". Imagem obtida com o filme paralelo à direção do feixe difratado.

Utilizando-se agora, um arranjo quase-paralelo^[98], obteve-se o “rocking curve” representado na Fig 86.

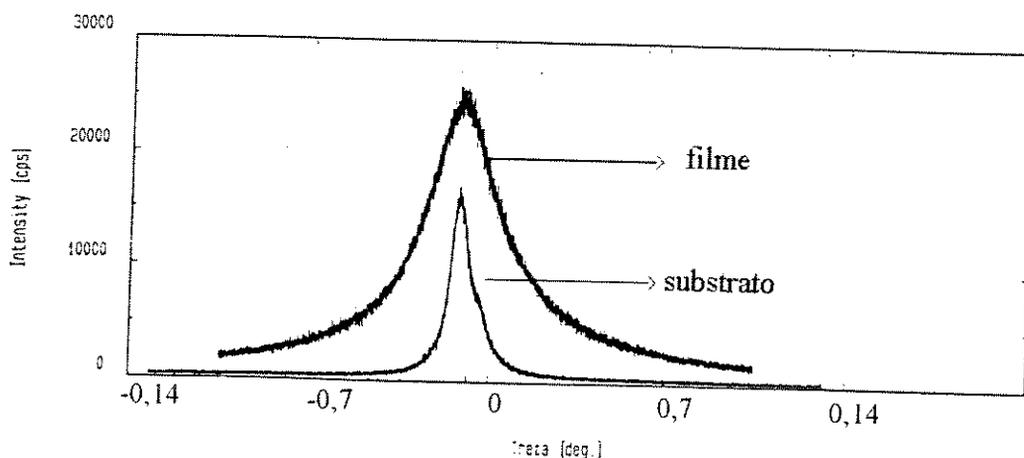


Fig. 86. “Rocking curve” do lado do filme+substrato e do lado do substrato da amostra DM-3, diamante (111). Arranjo quase-paralelo.

Observando-se a Fig. 86, nota-se também, que com a deposição de um filme de diamante de 20 μm , há um alargamento considerável da curva do filme+substrato. Fazendo-se uma comparação entre os arranjos não-paralelo e quase-paralelo, temos que pela maior proximidade entre as distâncias interplanares do Si (220) e do diamante (111), como já citado, obtém-se maior sensibilidade com relação a presença de defeitos quando se utiliza o arranjo quase-paralelo. Com o arranjo quase-paralelo, a largura à meia altura da curva do substrato é de 50 arc sec e do lado do filme de 155 arc sec.

Nas topografias desta amostra obtidas utilizando-se o arranjo quase-paralelo, nota-se uma maior homogeneidade na distribuição dos defeitos no substrato em comparação às amostras DM-1 e DM-2 (Fig. 87 (a)). Pelas topografias do lado do filme demonstrada na Fig. 87 (b), observa-se que o filme encontra-se uniformemente clivado e que a clivagem também pode ser vista na lateral da amostra o que demonstra que a

deposição do filme de diamante também ocorreu nas laterais, da mesma forma que na superfície da amostra. O fato do filme de diamante estar clivado, deve-se à grande espessura do filme depositado de 20 μm . Tais fraturas causam um alívio na tensão formada e o alargamento observado no “rocking curve”, deve-se à tensão ainda presente nas regiões não fraturadas.

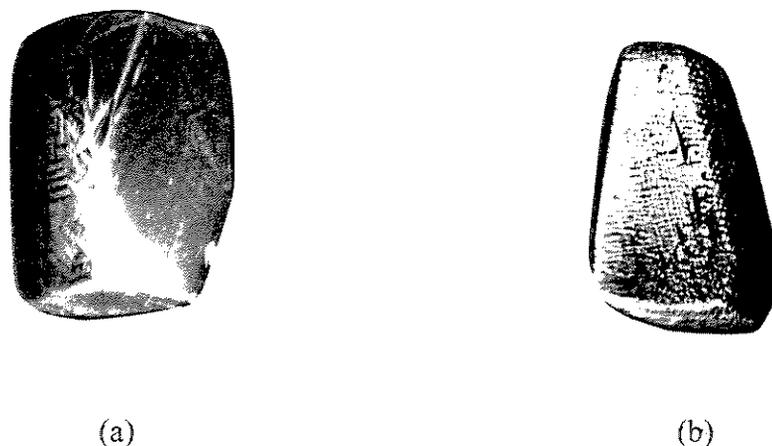


Fig. 87. (a) Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do substrato da amostra DM-3, obtida com o filme perpendicular à direção do feixe difratado.
(b) Imagem topográfica (diamante (111)) do lado do filme da amostra DM-3 obtida com o filme perpendicular à direção do feixe difratado.

A Fig. 88 representa o FWHM de regiões selecionadas da amostra DM-3, onde se pode verificar que a região 4 possui a melhor perfeição cristalográfica.

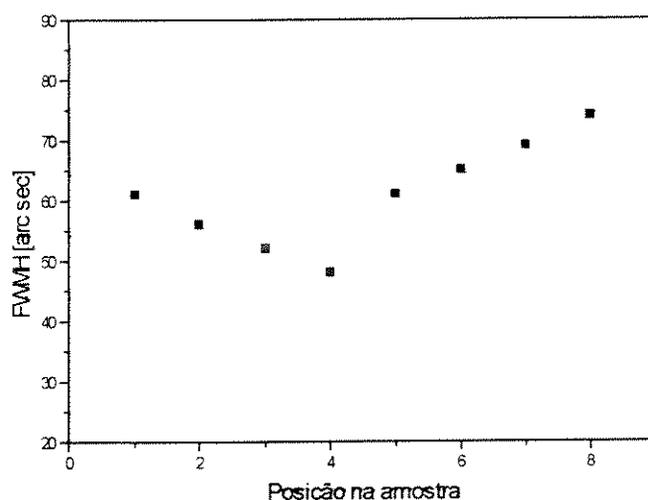


Fig 88. Largura à meia-altura (FWHM) obtida a partir dos perfis de difração (“rocking curves”), do lado do filme em áreas selecionadas (amostra DM-3).

5.2.4. Comparação entre as amostras DM-1, DM-2 e DM-3.

Com os “rocking curves” das três amostras do plano (111) do diamante monocristalino obtidos no arranjo não paralelo, observamos a diferença na qualidade dos substratos utilizados. A amostra DM-1 possui o substrato de pior qualidade, apresentando uma curva bastante alargada e sem a separação dos componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Entre os substratos das amostras DM-2 e DM-3, que apresentam estes dois componentes, temos melhor qualidade em DM-3 que possui o menor FWHM. O crescimento epitaxial de um filme de diamante causa uma melhora na qualidade do filme de diamante monocristalino em relação ao substrato, mas causa também, o surgimento de um tensão residual na sua interface com o substrato, que é proporcional à espessura do filme^[99]. Contudo, a relação entre a espessura do filme depositado e a tensão gerada na interface, sofre a influência de uma terceira componente que é a qualidade do substrato utilizado.

A Tabela 21 apresenta os FWHM do lado do substrato e do lado do filme+substrato, para as três amostras, obtidos com o arranjo não-paralelo.

Tabela 21. Comparação entre os FWHM das amostras DM-1, DM-2 e DM-3, obtidos com o arranjo não-paralelo.

Amostra	Espessura do filme [μm]	FWHM _{f+s} (filme+substrato) segundos de arco	FWHM _s (substrato) segundos de arco	Razão entre FWHM _f e FWHM _{f+s}
DM-1	2	395	418	0,9
DM-2	5	43	51	0,8
DM-3	20	117	33	3,5

Com os dados das amostras DM-1 e DM-2 da Tabela 23, podemos verificar que ainda que a qualidade do substrato tenha influência sobre a qualidade do filme, quanto mais espesso é o filme depositado, menor é a contribuição da difração de raios-X do substrato através do filme quando se obtém o “rocking curve” do lado do filme+substrato, ou seja, quanto mais espesso é o filme, o feixe de raios-X incidente penetra menos no substrato. Considerando-se também, a profundidade de extinção do feixe de raios-X nestas condições ser de 2,2 μm , na amostra DM-2 o “rocking-curve” do lado do filme+substrato possui muito pouca influência do substrato. A amostra DM-3, no entanto, apresenta um alargamento do “rocking curve” com a deposição de um filme de 20 μm , pelo fato da tensão residual intrínseca neste caso ser muito forte, mesmo havendo a clivagem do filme, o que alivia a tensão residual existente. Estes dados encontram-se em concordância com as imagens topográficas observadas para cada amostra. No caso da amostra DM-1, observa-se que há uma inversão nas regiões de contraste entre as posições 2 e 4 da Fig. 71, o que indica que a região que reflete em uma posição não reflete na outra, e a distorção angular entre estas regiões é de cerca de 360 segundos de arco. Observando-se a imagem topográfica do filme+substrato desta mesma amostra (Fig. 73), verificamos que continua havendo a inversão entre as posições 2 e 4, com uma separação angular de cerca de 570 segundos de arco.

Analisando-se agora, as topografias da amostra DM-2, verificamos que no substrato ocorre a mesma inversão de contrastes entre as posições 1 e 3 da Fig. 77, cuja separação angular entre estas regiões é de cerca de 60 segundos de arco. Porém, observando-se as topografias obtidas do filme+substrato (Fig. 89), verificamos que não se observa a inversão das regiões de contraste, sendo que a região de maior refletividade encontra-se do mesmo lado em todas as posições. Portanto, a grande influência do filme de 5 μm é a diminuição da heterogeneidade entre as regiões encontrada no seu substrato.

Com respeito à amostra DM-3, pudemos verificar que a deposição de um filme de 20 μm causa uma forte tensão no filme depositado, causando uma clivagem ao longo dos planos cristalográficos {111}. O cálculo da tensão presente nesta amostra foi realizada utilizando-se a aproximação de Warren (eq. 8 Cap 5), considerando-se a largura à meia altura do lado do substrato ($\beta_{\text{substrato} + \text{instrumental}}$) como sendo o alargamento devido aos defeitos intrínsecos do material tais como inclusões e impurezas, somada à contribuição do alargamento instrumental. Dessa forma, calculou-se a deformação ($\Delta d/d$) (eq. 9, Cap 5) obtendo-se um valor de 13×10^{-4} com o arranjo não-paralelo e um valor de $8,7 \times 10^{-4}$ com o arranjo quase paralelo.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

1. Os filmes de diamante obtidos por chama oxi-acetilênica apresentaram grandes diferenças de cristalinidade e quantidade de fase amorfa ao longo da direção radial da amostra (forma de disco), sendo que a região central possui melhor cristalinidade em relação às regiões da extremidade. Os filmes de diamante obtidos por deposição em reator de filamento quente, por sua vez, possuem melhor qualidade cristalina como se verifica nas medidas de difração de raios-X, sendo que estes filmes de diamante não apresentaram uma componente de carbono amorfo (imperceptível nas medidas de raios-X) como no caso das deposições oxi-acetilênicas. A deformação da rede cristalina causada pela tensão residual nos filmes oxi-acetilênicos observada pela técnica de difração de raios-X foi da ordem de $\Delta d/d = 10^{-2}$. Os filmes de diamante obtidos no reator de filamento quente apresentaram valores inferiores em uma ordem de grandeza, $\Delta d/d = 10^{-3}$, em relação à deposição oxi-acetilênica.
2. A tensão residual térmica (σ) nos filmes de diamante obtidos na câmara de filamento quente em substratos de alumina apresentou valores de -2,5 e -4,9 GPa, sendo que na literatura foram obtidos valores de cerca de -0,6 GPa para filmes depositados em substratos de silício, através da técnica de plasma induzido por microondas. O valor de σ encontrado neste trabalho é maior do que o encontrado na literatura, o que pode ser justificado por alguns fatores tais como: (i) o fato do coeficiente de expansão térmica da alumina ($\alpha = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ser maior que do silício ($\alpha = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$); (ii) a diferença dos métodos utilizados para as deposições dos filmes de diamante; e (iii) o fato de não ter sido perceptível a presença da tensão residual térmica no substrato de alumina.
3. O surgimento de tensão residual no diamante policristalino apresentou influência direta com a cristalinidade do filme depositado, sendo que quanto melhor a cristalinidade, maior a tensão residual gerada, para os casos específicos das deposições oxi-acetilênicas.
4. A caracterização estrutural dos filmes de diamante oxi-acetilênicos em substratos de WC mantidos em movimento de rotação mostraram um resultado totalmente inédito: a

variação da quantidade e da forma de agregação da fase carbono amorfo com a velocidade de rotação. Assim sendo, a partir de um valor máximo da razão da fase diamante em relação à fase carbono amorfo (substrato estático) há um súbito decréscimo para o substrato em movimento, observando-se a seguir um aumento gradativo até alcançar um valor máximo (~70%) para o substrato a 450 rpm, e novamente um decréscimo gradativo com o aumento da velocidade de rotação. O resultado de grande interesse científico e tecnológico é a formação de DLC - “Diamond Like Carbon”, com o filme apresentando-se totalmente transparente e brilhante para rotações a partir de 600 rpm.

5. A tensão residual em filmes de diamante monocristalino crescidos epitaxialmente em substrato de diamante natural aumenta em função da espessura do filme depositado. Para um filme de ~ 20 μm de espessura, a tensão é suficientemente forte para fraturar uniformemente o diamante sintético ao longo dos planos {111} de clivagem, obtendo-se para essa espessura, uma deformação na rede cristalina na ordem de $\Delta d/d = 10^{-4}$. Observou-se uma diferença na contribuição do substrato na difração de raios-X quando se obtém o “rocking curve” do filme+substrato, sendo que a amostra com um filme de 5 μm apresentou uma influência do substrato menor que a amostra com um filme de 2 μm . Esta tensão residual que surge no crescimento de filmes de diamante sobre substratos de diamante monocristalino tem origem na diferença do parâmetro de rede entre ambos, sendo que neste caso, o diamante sintético apresentou uma distância interplanar menor que o diamante natural, em função da diferença de pureza entre ambos, sendo que o diamante sintético normalmente apresenta-se mais puro.

SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

Os resultados obtidos neste estudo do mecanismo de geração da tensão residual nos filmes de diamante e sua quantificação, serão fundamentais para o desenvolvimento futuro no crescimento de filmes de diamante, entre os quais, diamantes monocristalinos de grandes dimensões com diâmetros de 6 a 8 polegadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUNDY, F.P., HALL, H.T., STRONG, H.M., WENTORF, R.H., *Nature* v.176, n. 51, p.4471, 1955.
2. DERJAGUIN, B.V., et al, *J. of Crys. Growth*, v.2, p.380, 1968.
3. KAMO, M., SATO, Y., MATSUMOTO, M., SETAKA, N., *J. Cryst. Growth*, v.62, p.642-4, 1983.
4. SHINOHARA, A.H., KAMO, M., SUZUKI, C.K., Uniformly cleaved epitaxial grown diamond crystal for synchrotron radiation, *Journal of Synchrotron Radiation*, 1988, In the press.
5. SALVADORI, M.C., MIYAO, Y., MOSCATI, G., Permeable diamond membranes, *Diamond and Relat. Materials*, v.4, p. 1069-72, 1995.
6. SPEAR, K.E., Diamond - Ceramic coating of the future. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.2, p.171-91, 1989.
7. KAMO, M., SATO, Y., Diamond synthesis from the gas phase. *Prog. Crystal Growth and Charat.*, v.23, p.1-22, 1991.
8. FUJIMORI, N., Recent progress and application of synthesized diamond (Present status and future of vapor phase deposition of diamond). *The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan*, v. 99, n. 10, p. 1063-68, 1991.
9. HANABUSA, M., TSUJIHARA, K., Diamond-Like carbon films deposited by laser ablation using frozen acetylene targets. *J. Appl. Phys.*, v.78, n.6, p.4267-9, September 1995.
10. COLL, B.F., CHHOWALLA, M., Amorphous diamond film by enhanced arc deposition. *Thin solid Films*, v. 79, p. 76-86, 1996.
11. SPEAR, K.E., FRENCHLACH, M., Unpublished Analysis of Diamond Vapor Growth processes, The Pennsylvania State University, PA, 1988.
12. DERYAGIN, B.V. AND FEDOSEV, D.V., Growth of Diamond and Graphite from the Gas Phase, Ch.4, Izd. Nauka, Moskow, USSR, 1977.

13. ANGUS, J.C., et alii, *J. Appl. Phys.*, v.39, p.2915-22, 1968.
14. CELII, F.G., et al, *Appl. Phys. Lett.*, v.52, n.4, p.2043-5, 1988.
15. WEI, J., CHANG, J.M., TZENG, Y., Deposition of diamond films with controlled nucleation and growth using hot filament CVD. *Thin Solid Films*, v.212, p.91-5, 1992.
16. CASSIDY, W.D., MORRISON Jr, P.W., ANGUS J.C., Growth rates and quality of diamond grown by hot-filament assisted chemical vapor deposition. In: 4th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DIAMOND MATERIALS, May 21-26, 1995.
17. ANGUS, J.C., ARGOITIA, A., GAT, R., LI, Z., SUNKARA, M., WANG, L., WANG, Y., Chemical vapour deposition of diamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, v. 342, p. 195-208, 1993.
18. SUN, Y.N., YUN, H.Z., GUO, W.T., LI, J.Q., Diamond IR optical coating by hot filament chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v.212, p.137-9, 1992.
19. SINGH, J., VELLAIKAL, M., Nucleation of diamond during hot filament chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, v.73, n.6, p.2831-4, march 1993.
20. CHERRY, R.I., WHITMORE, T., Experimental apparatus for determining charge exchange between hydrogen and hydrocarbon groups in the hot filament deposition of diamond. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, n. 20, p. 3040-2, november 1995.
21. WOLDEN, C., MITRA, S., GLEASON, K.K., Radiative heat transfer in hot-filament chemical vapor deposition diamond reactors. *J. Appl. Phys.*, v.72, n.8, p.3750-8, october 1992.
22. HUNG, C.C., VALCO, G.J., AITHAL, S.M., SUBRAMANIAM, V.V., Electrical characteristics of diamond films synthesized from methane/hydrogen and acetone/hydrogen mixtures. *J. Appl. Phys.*, v.78, n.12, p. 7109-7119, december 1995.
23. HSU, W.L., Mole fractions of H, CH₃, and other species during filament-assisted diamond growth. *Appl. Phys. Lett.*, v.59, n.12, p.1427-29, september 1991.
24. GAT, R., ANGUS, J.C., Hydrogen atom recombination on tungsten and diamond in hot filament assisted deposition of diamond. *J. Appl. Phys.*, v.74, n.10, p.5981-89, november 1993.

25. WU, C.H., TAMOR, M.A., POTTER, T.J., KAISER, E.W., A study of gas chemistry during hot-filament vapor deposition of diamond films using methane/hydrogen and acetylene/hydrogen gas mixtures. *J. Appl. Phys.*, v.68, n.9, p.4825-9, november 1990.
26. RÖPPEL, T., RAMESHMAM, R., ELLIS, C., LEE, S.Y., Thin film diamond microstructures. *Thin Solid Films*, v.212, p.56-62, 1992.
27. McMASTER, M.C., HSU, W.L., COLTRIN, M.E., DANDY, D.S., Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament-assisted diamond chemical-vapor-deposition reactor. *J. Appl. Phys.*, v.76, n.11, p.7567-77, december 1994.
28. IHARA, M., MAENO, H., MIYAMOTO, K., KOMIYAMA, H., Diamond deposition on silicon surfaces heated to temperature as low as 135°C. *Appl. Phys. Lett.*, v.59, n.12, p.1473-5, september 1991.
29. SUZUKI, K., *Appl. Phys. Lett.*, v.50, n.12, p. 728-9, 1987.
30. KURIHARA, K., *Appl. Phys. Lett.*, v.52, n.6, p.437-9, 1988.
31. HIROSE, Y., AMANUMA, S., The synthesis of high-quality diamond in combustion flames. *J. Appl. Phys.*, v.68, n.12, p.6401-5, december 1990.
32. ABE, T., SUEMITSU, M., MIYAMOTO, M., Microcrystalline diamond deposition using inert-gas curtain combustion-flame method. *J. of Crystal Growth*, v. 143, p. 206-12, 1994.
33. SHIN, H.S., GOODWIN, DG., Diamond growth in premixed propylene-oxygen flames. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, n. 21, p. 2909-11, 1995.
34. GLESENER, J.W., MORRISH, A.A., SNAIL K.A., A thin film Schottky diode fabricated from flame grown diamond. *J. Appl. Phys.*, v.70, n.9, p. 5144-6, november 1991.
35. OAKES, D.B., BUTLER, J.E., SNAIL, K.A., CARRINGTON, W.A., HANSSSEN, L.M., Diamond synthesis in oxygen-acetylene flames: Inhomogeneities and the effects of hydrogen addition. *J. Appl. Phys.*, v.69, n.4, p.2602-10, February 1991.
36. MARKS, C.M., BURRIS, H.R., GRUN, J., SNAIL, K.A., Studies of turbulent oxyacetylene flames used for diamond growth. *J. Appl. Phys.*, v.73, n.2, p.755-9, January 1993.

37. KOMAKI, K., YANAGISAWA, M., YAMAMOTO, I., Synthesis of Diamond in Combustion Flame under Low Pressures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 32, p.1814-7, 1993.
38. HARRIS, S.J., BELTON, D.N., Thermochemical Kinetics of a Proposed Mechanism for Diamond Growth from Acetylene. *Jpn. J. of Appl. Phys.*, v.30, n.10, p.2615-8, October 1991.
39. BANG, K., GHAJAR, A.J., KOMANDURI, R., The effect of surface temperature on the morphology and quality of diamond films produced by the oxyacetylene combustion method. *Thin Solid Films*, v. 238, p. 172-83, 1994.
40. PHILLIPS, R., WEI, J., TZENG, Y., High-quality flame deposited diamond films for IR optical windows. *Thin Solid Films*, v.212, p.30-4, 1992.
41. WANG, R-B, SOMMER, M., SMITH, F.W., The deposition of diamond films via the oxyacetylene torch: experimental results and thermodynamic predictions. *J. of Crystal Growth*, v.119, p.271-80, 1992.
42. OKADA, K., KOMATSU, S., MATSUMOTO, S., MOROYOSHI, Y., Morphology of diamond prepared in a combustion flame. *J of Mater. Sci.*, v.26, p.3081-5, 1991.
43. SHING, Y.H., POOL, F.S., RICH, D.H., Low-pressure microwave plasma nucleation and deposition of diamond films, *Thin Solid Films*, v. 212, p. 150-5, 1992.
44. MATSUMOTO, S., *Appl. Phys. Lett.*, v.51, n.10, p.737-9, 1987.
45. CHEN, K.H., CHUANG, M.C., PENNEY, C.M., BANHOLZER, W.F., Temperature and concentration distribution of H₂ and H atoms in hot-filament chemical-vapor deposition of diamond. *J. Appl. Phys.*, v. 71, n. 3, p. 1485-93, february 1992.
46. IHARA, M., MIYAMOTO, K., YASUDA, T., KOMIYAMA, H., Evidence of rapid equilibration near the hot filament in diamond deposition. *Appl. Phys. Lett.*, v.63, n.25, p. 3524-6, december 1993.
47. TANKALA, K., DebRoy, T., Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond. *J. Appl. Phys.*, v.72, n.2, p.712-8, july 1992.
48. WOLDEN, C., GLEASON, K.K., Heterogeneous formation of atomic hydrogen in hot-filament diamond deposition. *Appl. Phys. Lett.*, v.62, n.19, p.2329-31, may 1993.

49. HARRIS, S.J., WEINWE, A.M., Effects of oxygen on diamond growth. *Appl. Phys. Lett.*, v.55, n.21, p. 2179-81, november 1989.
50. KIM, D.G., LEE, H.C., LEE, J.Y., Effect of reaction pressure on the nucleation behavior of diamond synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. *J. of Mater. Sci.*, v.28, p.6704-8, 1993.
51. YAMAGUCHI, A., IHARA, M., KOMIYAMA, H., Temperature dependence of growth rate for diamonds grown using a hot filament assisted chemical vapor deposition method at low substrates temperatures. *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, n.10, p. 1306-8, march 1994.
52. SINGH, J., VELLAIKAL, M., DAT, R., Gas flow effects in synthesis of diamond by hot-filament chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v.238, p.133-40, 1994.
53. SPEAR, K.E., DISMUKES, J.P., Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., Pennington, New Jersey, 1994.
54. RATS, D., BIMBAULT, L., VANDERBULKE, L., HERBIN, R., BADAWI, K.F., Crystalline quality and residual stresses in diamond layers by Raman and X-ray diffraction analyses. *J. Appl. Phys.*, v.78, n.8, p.4994-5001, october 1995.
55. WANLU, W., KEJUN, L., JINYIN, G., AIMIN, L., Internal stress analysis in diamond films formed by d.c. plasma chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, v.215, p.174-8, 1992.
56. FIELD, J.E., PICKLES, C.S.J., Strength, fracture and friction properties of diamond, *Diamond and Relat. Materials*, v. 5, p. 625-34, 1996.
57. MOHRBACHER, H., ACKER, A.V., BLANPAIN, B., HOUTTE P.V., CELIS, J.P., Comparative measurement of residual stress in diamond coatings by low-incident-beam-angle-diffraction and micro-Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.*, v. 11, n. 7, p. 1776-82, 1996.
58. LIANG, H., VESCAN., A., KOHN, E., CHIN, K.K., Measurement of stress in a synthetic diamond substrate using the photoelastic method. *Diamond and Relat. Materials*, v. 5, p. 664-8, 1996.
59. CULLITY, B.D., "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Werley, 1978, chap. IX, XVI.

60. KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E., "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, Wiley Interscience Publication, New York, 1974, chap. IX.
61. BACHMANN, P.K., BAUSEN, H.D., LADE, H., LEERS, D., WIECHERT, D.U., HERRES, N., KOHL, P., KOIDL, P., Raman and X ray studies of polycrystalline CVD diamond films. *Diamond and Relat. Materials*, v. 3, p. 1308-14, 1994.
62. ISOZAKI, T., SAITO, Y., MASUDA, A., FUKUMOTO, K., CHOSA, M., ITO, T., OLES, E.J., INSPEKTOR, A., BAUER, C.E., Improvement on adhesion strenght of diamond film on cemented carbide by heated intermediate layer. *Diamond and Relat. Materials*, v. 2, p.1156-9, 1993.
63. PENG, X.L., LIU, H.F., GAN, Z.P., LI, H.Q., LI, H.D., Characterization and adhesion strenght of diamond films deposited on silicon nitride inserts by d.c. plasma jet chemical vapor deposition. *Diamond and Relat. Materials*, v. 4, p. 260-6, 1995.
64. TSAI, C., NELSON, J.C., GERBERICH, W.W., HERBELEIN, J., PFENDER, E., Studies on the interfaces and adhesion mechanisms in reinforced diamond composite coatings. *Thin Solid Films*, v. 237, p. 181-6, 1994.
65. LIU E., BLANPAIN, B., CELIS, J.P., ROOS, J.R., ALVAREZ-VERVEN, G., PRIEM, Th., Tribological behaviour and internal stress of diamond coating deposited with a stationary d.c. plasma jet. *Surf. and Coat. Technol.*, v.80, p.264-70, 1996.
66. VILJOEN, P.E., LAMBERS, E.S., HOLLOWAY, P.H., Reaction between diamond and titanium for ohmic contact and metallization adhesion layers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, v. 12, n. 5, p. 2997-3005, 1994.
67. QIAO, X., FUKUNAGA, O., SHINODA, N., YUI, K., Enhancement of diamond nucleation on alumina substrates by the activated species transport method. *Diamond and Relat. Materials*, v. 5, p. 1096-112, 1996.
68. OLES, E.J., INSPEKTOR, A., BAUER, C.E., The new diamond-coated carbide cutting tools. *Diamond and Relat. Materials*, v. 5, p. 617-24, 1996.
69. TSAI, C., NELSON, J.C., GERBERICH, W.W., HERBELEIN, J., PFENDER, E., Diamond-metal composite coatings on cemented-carbide tools. *Diamond and Relat. Materials*, v. 2, p. 617-20, 1993.

70. PICKRELL, D.J., KLINE, K.A., TAYLOR, R.E., Thermal expansion of polycrystalline diamond produced by chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, n. 18. p. 2353-5, 1994.
71. QADRI, S.B., KIM, C., SKELTON, E.F., HAHN, T., BUTLER, J.E., Thermal expansion of chemical vapor deposition grown diamond films. *Thin Solid Films*, v. 236 p. 103-5, 1993.
72. MAY, P.W., REGO, C.A., TREVOR, G.C., WILLIAMSON, E.C., ASHFOLD, M.N.R., ROSSER, K.N., EVERITT, N.M., Deposition of diamond films on sapphire: studies of interfacial properties and patterning techniques. *Diamond and Relat. Materials*, v. 3, p. 1375-80, 1994.
73. SINGH R.K., GILBERT, D.R., LAVEIGNE, J., Growth of adherent diamond films on optically transparent sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.*, v.69, n.15, p.2181-3, october 1996.
74. NESLADEK, M., SPINNEWYN, J., ASINARI, C., LEBOUT, R., LORENT, R., Improved adhesion on CVD diamond films to steel and WC-Co substrates. *Diamond Relat. Materials*, v. 3, p. 98-104, 1993.
75. ZHU, W., McCUNE, R.C., VRIES, J.E., TAMOR, M.A., SIMON Ng, K.Y., Investigation of adhesion of diamond films on Mo, W and carburized W substrates. *Diamond and Relat. Materials*, v. 4, p. 220-33, 1995.
76. SAITO, Y., ISOZAKI, T., MASUDA, A., FUKUMOTO, K., CHOSA, M., ITO, T., BAUER, C.E., INSPEKTOR, A., OLES, E.J., Adhesion strenght of diamond film on cemented carbide insert. *Diamond and Relat. Materials*, v. 2 , p. 1391-5, 1993.
77. FAN, W.D., JAGANNADHAM,K., GORAL, B.C., Multilayer diamond coating on silicon carbide. *Surf. and Coat. Technol.*, v. 81, p. 172-182, 1996.
78. HENRICH, G., GRÖGLER, T., ROSIWAL, S.M., SINGER, R.F., STÖCKEL, R., LEY, L., The influence of diamond chemical vapor deposition coating parameters on the microstructure and properties of titanium substrates. *Diamond and Relat. Materials*, v. 5, p. 304-7, 1996.

79. WANG, W.L., POLO, M.C., SÁNCHEZ, G., CIFRE, J., ESTEVE, J., Internal stress and strain in heavily boron-doped diamond film grown by microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, v.80, n.3, p.1846-50, august 1996.
80. TOKURA, H., YANG, C.F., YOSHIKAWA, M., Study of the polishing chemically vapour deposited diamond film. *Thin Solid Films*, v.212, p.49-55, 1992.
81. DENNING, P.A., SHIOMI, H., STEVENSON, D.A., JOHNSON, N.M., Influence of substrate treatments on diamond thin film nucleation. *Thin Solid Films*, v. 212 p. 63-7, 1992.
82. MAEDA, H., IKARI, S., MASUDA, S., KUSAKABE, K., MOROOKA, S., Effect of substrate pretreatment on diamond deposition. *Diamond and Relat. Materials*, v. 2, p. 758-61, 1993.
83. BHUSHAN, B., SUBRAMANIAM, V.V., MALSHE, A., GUPTA, B.K., RUAN, J., Tribological properties of polished diamond films, *J. Appl. Phys.*, v. 74, n. 6, p. 4147-80, 1993.
84. RAMESHMAN, R., ROPPEL, T., JOHNSON, R.W., CHANG, J.M., Characterization of polycrystalline diamond thin films grown on various substrates. *Thin Solid Films*, v.212, p.96-103, 1992.
85. KOHRA, K., YOSHIMATSU, Y., SHIMIZU, J., Direct observation of imperfection in crystals, Ed. J. B. Newkirk and J.H. Wenick, Interscience, p. 461-70, 1962.
86. WATANABE, N., GODOY, P.H., HAGA, M.S., NAGAI, Y.E., SUZUKI, C.K., Difratometria de raios-X de filmes de diamante obtidos por deposição oxi-acetilênica, In: ANAIS DO 40^o CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ABC, Craciima, SC, 1996.
87. CATLEDGE, S.A., VOHRA, Y.K., Hight density plasma processing of diamond films on titanium: Residual stress and adhesion measurements. *J. Appl. Phys*, v. 78, n. 12, p. 7053-58, december 1995.
88. WATANABE, N., NAGAI, Y.E., HAGA, M., SUZUKI, C.K., Efeito da cristalinidade na tensão residual em filmes de diamante obtidos por deposição oxi-acetilênica. Estudos por difração de raios-X., In: ANAIS DO 42^o CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ABC, São Carlos, SP, 1998.

89. ANTHONY, T.R., Stresses generated by impurities in diamond. *Diamond and Relat. Materials*, v. 4, p. 1346-52, 1995.
90. CHIOU, Y.H., HWANG, C.T., HAN M.Y., JOU, J.H., CHANG, Y.S., SHIH, H.C., Internal stress of chemical vapour deposition diamond film on silicon. *Thin Solid Films*, v. 253, p. 119-24, 1994.
91. FRANCESCHINI, D.F., ACHETE C.A., FREIRE Jr, F.L., Internal stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous carbon thin films. *Appl. Phys. Lett.*, v.60, n.26, p.3229-31, June 1992.
92. GUNNARS, J., ALAHELISTEN, A., Thermal stresses in diamond coating and their influence on coating wear and failure. *Surf. and Coat. Technol.*, v.80, p.303-13, 1996.
93. HAGA, M.S., NAGAI, Y.E., AVELAR, M., SUZUKI, C.K., Aderência de filme de diamante em carvão de tungstênio, In: ANAIS DO 50^o CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS - ABM, São Pedro, 1995.
94. BANHOLZER, W., Understanding the mechanism of CVD diamond. *Surf. and Coat. Technology*, v. 53, p. 1-12, 1992.
95. KIM, J.W., BAIK, Y.J., EUN, K.Y., YOON, D.N., Thermodynamic and experimental study of diamond deposition from CH₄-H₂ gas mixture. *Thin Solid Films*, v.212, p.104-11, 1992.
96. WATANABE, N., SHINOHARA, A.H., KAMO, M., SUZUKI, C.K., Estudo da tensão residual em diamante sintético epitaxial por topografia de raios-X, In: ANAIS DO 2^o CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS - SBCC, Poços de Caldas, MG, 1998.
97. NAKAZAWA, H., KANAZAWA, Y., KAMO, M., OSUMI, K., X-Ray Section Topographs of a Vapour-Grown Diamond Film on a Diamond Substrate., *Thin Solid Films*, v. 151, p.199-206, 1987.
98. SUZUKI, C.K., SHINOHARA, A.H., GODOY, P.H., WATANABE, N., KAMO, M., X-Ray topographic characterization of epitaxial grown diamond film, *Diamond and Relat. Mater.*, 1988, In press.
99. KAMO, M., Comunicação particular, 1997.

100. SUZUKI, C.K., TANAKA, M.S., SHINOHARA, A.H., Proceed. of the 1996 IEEE International Frequency Control Symposium, IEEE Catalog N° 96CH35935 (1996) 78.
101. KOHRA, K., "Multiple Crystals Arrangement", International Summer School on X-Ray Dynamical Diffraction and Topography, Limoges, France (1975).
102. WATANABE, N.W., SHINIHARA, A.H., SUZUKI, C.K., "Effect of substrate rotation on diamond and DLC film deposition in combustion flame". International Conference on New Diamond, Pretoria, South Africa, 31/August-4/September/1998. A ser submetido.